

Paris 1971

ORSAY
Série A
N° d'ordre
777

T H E S E

PRESENTEE

A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

POUR L'OBTENTION

DU DOCTORAT D'ETAT

Spécialité : Physique des Solides

par

Patrick COMBETTE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'INTERACTION
DES "DISLOCATIONS ET DE L'HYDROGENE" DANS LE NICKEL

Soutenue le 11 mai 1971, devant la Commission d'Examen

MM. J. FRIEDEL Président

J. PHILIBERT

Y. QUERE Examineurs

J. GRILHE

ORSAY
Série A
N° d'ordre
777

T H E S E

PRESENTEE

A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

POUR L'OBTENTION

DU DOCTORAT D'ETAT

Spécialité : Physique des Solides

par

Patrick COMBETTE

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'INTERACTION
DES "DISLOCATIONS ET DE L'HYDROGENE" DANS LE NICKEL**

Soutenue le 11 mai 1971, devant la Commission d'Examen

MM. J. FRIEDEL Président

J. PHILIBERT

Y. QUERE Examineurs

J. GRILHE



REMERCIEMENTS

Le travail faisant l'objet de cette thèse a été poursuivi au Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses, dans les laboratoires du Service du Plutonium.

L'origine et l'orientation générale de mes recherches sont dues à diverses remarques de Monsieur F. SEBILLEAU, Chef du Département de Technologie, au Centre Nucléaire de Saclay, dont l'accueil m'a été, au départ, un encouragement.

J'exprime ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur J. FRIEDEL, qui tout en suivant de sa haute autorité, le déroulement de cette thèse, a bien voulu en assurer la direction et me faire l'honneur d'accepter la présidence de mon jury.

L'intérêt et l'amitié que m'a toujours témoignés, Monsieur le Professeur J. GRILHE, ont été pour moi, le meilleur soutien au cours d'un travail parfois ardu, et je le remercie très vivement pour nos échanges, nombreux et fructueux.

Que Monsieur le Professeur J. PHILIBERT et Monsieur Y. QUERE, Chef de la Section de Métallurgie du Plutonium et des Actinides au Centre Nucléaire de Fontenay-aux-Roses, veuillent bien trouver ici l'expression de ma reconnaissance, pour l'intérêt qu'ils ont aimablement porté à mes travaux.

Je suis très reconnaissant à Monsieur J.P. MUSTELIER, ancien Chef du Service du Plutonium, à Fontenay-aux-Roses, et actuellement Chef du Département de Développement des Eléments Combustibles au Centre Nucléaire de Cadarache, de l'intérêt qu'il m'a prodigué tout au long d'années parfois difficiles, et des moyens matériels exceptionnels et appréciés qu'il a bien voulu mettre à ma disposition. Que Monsieur D. CALAIS, Chef de Section à Fontenay-aux-Roses, sache bien également que ma gratitude lui reste toute acquise.

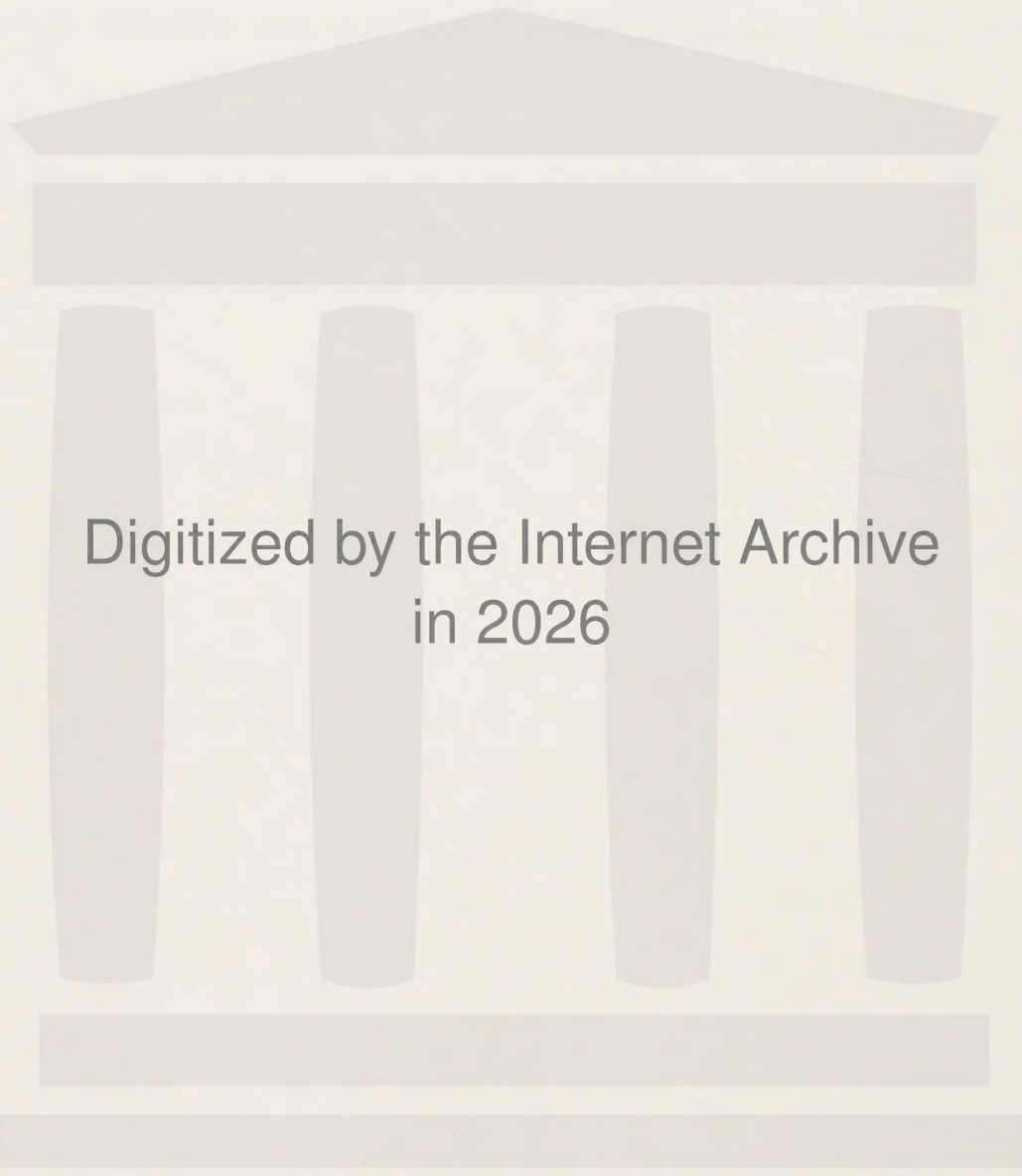
Si mon souvenir reste attaché à Monsieur le Professeur P. AZOU et à son collaborateur Monsieur J. PLUSQUELLEC, de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures, dont l'accueil m'a toujours été précieux, je tiens à dire à Monsieur le Professeur P. GOBIN et Monsieur J. PEREZ de l'Institut National des Sciences Appliquées de LYON, de quelle importance ont été pour moi leurs suggestions théoriques et réalisations pratiques.

Je dois une mention particulière à mon collègue Monsieur M. RENARD , pour son concours , tout en rappelant combien je suis redevable à l'ensemble du personnel et aux techniciens du Service du Plutonium de Fontenay-aux-Roses , tout particulièrement à Messieurs F. AMOROS , J. ARDONCEAU , A. HUE et G. SCHLESSER.

Mes remerciements vont enfin à Mademoiselle M.C. ANDRILLON et à Monsieur H. SALMON pour la réalisation pratique de cet ouvrage.

A ma femme

A mes parents



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556024_0029

INTRODUCTION

I. Origine et but de cette étude

II. Objet des chapitre suivants

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I.1. Préparation et traitement des échantillons

I.1.1. Nature du métal

I.1.2. Recuits

I.2. Le chargement en hydrogène

I.2.1. Choix de la technique de chargement

I.2.2. Appareil de chargement en hydrogène

I.3. Le dosage de l'hydrogène

I.3.1. Appareil de dosage

I.3.2. Solubilité de l'hydrogène dans le nickel et dans le cuivre

I.4. Les essais de traction

I.4.1. Machine de traction

I.4.2. Cryostat

I.4.3. Les éprouvettes

I.5. Le frottement intérieur

I.5.1. Partie mécanique

I.5.2. Partie thermique : régulation et mesure de la température

I.5.3. Partie électrique

CHAPITRE II

DIFFUSION DE L'HYDROGENE A HAUTE TEMPERATURE

II.1. Les méthodes utilisées

II.2. But du travail exposé et hypothèses

II.3. Cinétiques de sortie de l'hydrogène

II.3.1. Etude mathématique

II.3.2. Résultats expérimentaux

II.4. Cinétique d'entrée de l'hydrogène

II.4.1. Etude pour les cylindres et les sphères

II.4.2. Résultats expérimentaux

II.5. Discussion

II.6. Conclusions

C H A P I T R E I I I

LES ESSAIS DE TRACTION

III.1. L'Effet PORTEVIN LE CHATELIER

III.1.1. Etudes antérieures de l'Effet PORTEVIN LE CHATELIER

III.1.2. Caractéristiques de l'Effet PORTEVIN LE CHATELIER

III.1.3. Modèles expliquant l'Effet PORTEVIN LE CHATELIER

III.1.4. Résultats expérimentaux

III.1.4.1. Le phénomène PORTEVIN LE CHATELIER est lié à la présence d'hydrogène

III.1.4.2. Etude du domaine d'existence du phénomène PORTEVIN LE CHATELIER

III.1.5. Interprétation des résultats

III.1.5.1. Condition de saturation des "nuages"

III.1.5.2. Existence de la limite supérieure T_S

III.1.5.3. Existence de la limite inférieure T_I

III.1.6. Discussion des résultats

III.1.7. Conclusions

III.2. Limite élastique

III.2.1. Généralités

III.2.2. Résultats expérimentaux

III.2.3. Interprétation des résultats

III.2.3.1. La vitesse de déformation

III.2.3.2. Temps et température de vieillissement

III.2.4. Discussion

III.3. Conclusion du chapitre relatif aux essais de traction

C H A P I T R E I V

LE FROTTEMENT INTERIEUR

IV.1. Résultats et interprétations

IV.2. Discussion

IV.2.1. Le frottement intérieur intrinsèque au nickel

IV.2.2. Le pic de relaxation observé à 230 K

IV.3. Conclusion

C H A P I T R E V

DISCUSSION GENERALE

V.1. Rappel des résultats essentiels

V.2. Interprétations possibles de la diffusion de l'hydrogène à basse température (110 K - 230 K)

V.2.1. Diffusion d'un défaut ponctuel dans le champ de forces d'une dislocation

V.2.1.1. Rappels de quelques résultats expérimentaux antérieurs à cette étude

V.2.1.2. Le modèle de BIRNBAUM

V.2.1.3. Le cas de l'hydrogène dans le nickel

V.2.2. Diffusion quantique de l'hydrogène

V.2.2.1. Observations expérimentales relatives à la diffusion quantique de l'hydrogène dans les métaux

V.2.2.2. Diffusion "classique" par saut au-dessus d'une barrière de potentiel

V.2.2.3. Mécanisme de diffusion par "effet tunnel" couplé à un processus thermiquement activé - Cas général

V.2.2.4. Diffusion de l'hydrogène par "effet tunnel" dans le nickel

V.3. Conclusion du chapitre V

C H A P I T R E VI

SYNTHESE DES RESULTATS

VI.1. L'énergie d'interaction "dislocation-hydrogène"

VI.2. Effet de l'hydrogène sur le mouvement des dislocations au-dessous de 300 K

VI.3. Anomalies de la diffusion de l'hydrogène à basse température

CONCLUSION GENERALE

EXPERIENCES SOUHAITABLES

A N N E X E S

ANNEXE I : Contraintes et déformations lors d'un essai de torsion

ANNEXE II : Intégration de l'équation de FICK lorsque le coefficient de diffusion varie de façon hyperbolique avec le temps.

- ANNEXE III : Calcul de la vitesse de déformation produite par des dislocations mobiles "drafnant" leurs atmosphères d'impuretés.
- ANNEXE IV : Les cinétiques de migration des défauts ponctuels vers les dislocations.
- ANNEXE V : Vieillissement dynamique : Effet PORTEVIN LE CHATELIER.
- ANNEXE VI : Désancrage de dislocations courbes.
- ANNEXE VII : Calcul de la limite élastique.
- ANNEXE VIII : Calcul du frottement interne provenant du drafnage de défauts ponctuels par des dislocations.
- ANNEXE IX : Calcul du frottement interne en fonction du temps de vieillissement.
- ANNEXE X : Diffusion dans le champ de forces d'une dislocation.

T A B L E A U X

- TABLEAU I : Analyse des impuretés contenues dans le métal.
- TABLEAU II : Solubilité de l'hydrogène dans le nickel.
- TABLEAU III : Solubilité de l'hydrogène dans le cuivre.
- TABLEAU IV : Coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le nickel.
- TABLEAU V : Domaine d'existence de l'Effet PORTEVIN LE CHATELIER.
- TABLEAU VI : Energie d'activation pour l'apparition et la disparition de l'Effet PORTEVIN LE CHATELIER.
- TABLEAU VII : Comparaison de différentes énergies d'activation.
- TABLEAU VIII: Energies d'activation (eV) de la réorientation d'un agrégat d'interstitiels, sous l'action d'une contrainte.

B I B L I O G R A P H I E

INTRODUCTION

I - ORIGINE ET BUT DE CETTE ETUDE

Le phénomène de la fragilisation des métaux par l'hydrogène a déjà fait l'objet de très nombreuses publications depuis le début du siècle (2000 environ).¹⁾ Cependant, il reste encore incompris et s'est de nouveau posé dans le domaine de l'énergie nucléaire, lors de la construction du réacteur à neutrons rapides RAPSODIE. En effet, les matériaux utilisés comme gaine de combustible risquent de se fragiliser sous l'action de l'hydrogène produit par réaction nucléaire au sein du métal. De nombreux corps, et le nickel en particulier, produisent de l'hydrogène par réaction (np). Cette production est d'autant plus importante que l'énergie des neutrons incidents est plus élevée. Des quantités notables d'hydrogène s'accumulant dans le métal pourraient, alors, entraîner une fragilisation catastrophique des gaines.

D'après BASTIEN et AZOU [2], [3], [4] l'interaction entre les dislocations et l'hydrogène serait à l'origine de la fragilisation des métaux par l'hydrogène ; les dislocations dans leurs mouvements entraînent l'hydrogène réparti dans le réseau, et l'accumulent dans certaines régions, à partir desquelles des fissures peuvent se propager.

Le problème posé était donc de mettre en évidence et d'évaluer une interaction entre l'hydrogène et les dislocations dans une structure cubique à faces centrées identique à celle des aciers inoxydables employés dans les gaines. Lorsque ce travail a été entrepris, l'existence ^{de} l'interaction de l'hydrogène avec les dislocations, dans les métaux, était contestée par TETELMAN [5],

FARRELL [6] et ROBERTS [7]. De plus, il était admis que les structures cubiques à faces centrées se fragilisaient peu par l'hydrogène, tandis que cette fragilisation est très accentuée dans les structures cubiques centrées comme le fer. Cette remarque laissait présager une faible interaction "dislocation hydrogène" dans les C.F.C.

L'acier des gaines des réacteurs, étant très impur, notre étude s'est portée sur un corps pur. Parmi les métaux C.F.C., nous avons choisi le nickel, en raison de sa grande affinité pour l'hydrogène (sans formation d'hydru β).
ce gaz dans le nickel
La solubilité de δ est dix fois supérieure à celle du fer. De plus, le nickel conserve la même structure quelle que soit sa température, ce qui permet des trempes et des essais mécaniques, sans risque de changement de phase. Enfin, BLANCHARD [8] et TROIANO [9] ainsi que BONISZEWSKI [10] et WILCOX [11] avaient montré que les propriétés plastiques du nickel sont modifiées au dessous de la température ambiante ; ceci permettait d'envisager une interaction "dislocation hydrogène" notable pour cette structure particulière, malgré la remarque du paragraphe précédent.

II - OBJET DES CHAPITRES SUIVANTS

Pour réaliser ce travail, nous avons utilisé diverses techniques : l'essai de traction et le frottement interne à basse fréquence (1 Hz), ainsi que des mesures de module élastique. L'amortissement intérieur du nickel hydrogéné n'avait jamais été étudié. Quelques mesures de résistivité électrique, actuellement en cours, sont citées à titre indicatif (chapitre IV).

Dans le premier chapitre, les techniques expérimentales sont décrites puis quelques mesures de solubilité de l'hydrogène dans le nickel et le cuivre montrent le bon étalonnage des appareils, ainsi que l'efficacité suffisante des trempes. La formation d'hydru β de nickel (phase β) est discutée et reste improbable dans notre cas.

Le deuxième chapitre est consacré à la diffusion de l'hydrogène entre 500 K et 900 K. La cinétique de désorption de l'hydrogène, hors d'échantillons préalablement chargés, est étudiée analytiquement et expérimentalement, lorsque la température de ces échantillons croît de façon hyperbolique avec le temps. Cette méthode permet de s'affranchir des conditions initiales mal connues. L'effet des "pièges" (dislocations et impuretés) sur la diffusion de l'hydrogène est analysé à la fin du chapitre II.

Le troisième chapitre traite des essais mécaniques et se divise en deux : l'étude de l'effet PORTEVIN LE CHATELIER d'une part et celle de la variation de la limite élastique du nickel en présence d'hydrogène. (Vieillissement).

L'effet PORTEVIN permet d'évaluer l'ordre de grandeur de l'énergie d'interaction "dislocation hydrogène", de deux manières distinctes. A la fin de chacune des deux parties, nos résultats sont comparés à ceux obtenus sur des alliages Fe-C-N ou Ni-C : la diffusion de l'hydrogène se révèle anormale à basse température. L'annexe IV est une brève synthèse des modèles expliquant la cinétique de migration des défauts ponctuels vers les dislocations. Elle justifie l'emploi de la loi de COTTRELL [12] pour les temps courts.

Le chapitre IV est relatif au frottement intérieur. Nous retrouvons le "vieillissement" observé dans le chapitre III, ainsi que l'anomalie de diffusion de l'hydrogène. De plus un pic de relaxation apparaît à la température où l'effet PORTEVIN disparaît (230 K). La dernière partie du chapitre IV présente une justification des modèles utilisés pour l'exploitation des résultats expérimentaux (frottement intérieur), ainsi qu'une explication du pic de relaxation, trouvé à 230 K.

Après une synthèse des principaux résultats expérimentaux, dans le chapitre V, ^(chapitre le plus important) nous discutons l'anomalie de diffusion de l'hydrogène à basse température. Deux mécanismes sont alors envisagés : l'un est basé sur la migration de l'hydrogène sous la contrainte hydrostatique des dislocations, l'autre fait intervenir la diffusion quantique de l'hydrogène. Nous exposons enfin les résultats expérimentaux relatifs à cette diffusion quantique, et nous montrons l'insuffisance des modèles classiques en donnant les bases des modèles quantiques ; le cas de l'hydrogène dans le nickel est analysé dans le cadre d'une diffusion par "effet tunnel".

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I.1. PREPARATION ET TRAITEMENT DES ECHANTILLONS :

I.1.1. Nature du métal :

Nous avons utilisé du nickel de fusion de zone (Materials research corporation). La teneur globale en impuretés est inférieure à 90.10^{-6} (teneur pondérale). Une analyse au spectromètre de masse révèle les principales impuretés indiquées dans le tableau 1.

TABEAU I : ANALYSE DES IMPURETES CONTENUES DANS LE NICKEL

Eléments	C	O ₂	Fe	P	N ₂	Cr	W	H ₂
teneur pondérale (en 10^{-6})	37	18	12	15	3	1,5	1,5	0,2

La concentration des autres éléments est inférieure à 1×10^{-6} .

Les barreaux, obtenus par fusion de zone, sont alors mis sous différentes formes, suivant le type d'expérience envisagée.

Nous avons utilisé :

- pour les expériences de diffusion des fils, de 0,5 à 4 mm de diamètre, ainsi que des sphères de diamètres compris entre 2 et 8,5 mm.
- pour les expériences de traction, des plaques d'épaisseur 1 mm.
- pour les mesures de frottement intérieur, des fils de diamètre 1,3 mm et de 100 mm de long.
- pour les mesures de résistivité, des fils de diamètre 0,1 mm et de 100 mm de long.

Le rapport des résistances entre 295 K et 77 K peut être considéré comme un critère de la pureté globale des échantillons. Il est fonction croissante de la pureté. D'après les données de résistivité sur le nickel, il devrait être égal à

14,1/13 pour un échantillon pur. Après recristallisation, nous trouvons une valeur de 13,5. Le nickel utilisé par SCHERRER/14/ avait un rapport de pureté de 13, tandis que le nickel de très haute pureté obtenu par DUBOIS/15/ est ^{tel} que le rapport $\frac{\rho_{294\text{ K}}}{\rho_{4\text{ K}}}$ varie entre 290 et 1100. Dans notre cas $\frac{\rho_{294\text{ K}}}{\rho_{4\text{ K}}}$ vaut 468. Le nickel que nous utilisons possède donc une teneur globale en impuretés voisine de celle des auteurs cités précédemment.

1.1.2. Recuits :

Après les traitements de mise en forme, les échantillons sont dégraissés, polis électrolytiquement (12 volts, 2 minutes) à la température ambiante dans un bain contenant 10 % d'acide perchlorique et 90 % d'éther monobutylique de l'éthylène glycool ($\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \text{OH}$). Les échantillons sont ensuite installés dans une nacelle, et placés à l'intérieur de l'appareil servant au chargement en hydrogène. C'est dans ce dernier, que le recuit ^{est} réalisé, sous un vide de quelques 10^{-6} Torr, pendant 3 heures. Pour les expériences de diffusion, la température de recuit a été choisie la plus élevée possible, soit 1373 K ; ce qui conduit à des diamètres de grains de l'ordre du millimètre. Tandis que pour les autres expériences, le recuit a lieu à 1173 K, afin d'avoir des grains plus fins. Lors des expériences de traction, ceux-ci ont un diamètre moyen de 0,2 mm, dimension inférieure à la taille du corps de l'éprouvette.

1.2. LE CHARGEMENT EN HYDROGÈNE :

1.2.1. Choix de la technique de chargement :

Bien que la quantité d'hydrogène susceptible d'être introduite dans le nickel, par chargement cathodique, soit supérieure à celle que donne un traitement thermique sous atmosphère gazeuse, nous avons préféré ce dernier mode pour plusieurs raisons.

1. Le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le nickel à la température ambiante est faible ; il est compris entre 10^{-9} et 10^{-10} cm^2/s . Le chargement cathodique a l'inconvénient d'établir une distribution en hydrogène peu uniforme, à l'intérieur d'un échantillon de quelques millimètres de diamètre. Comme par la suite, nous supposons constante la concentration en hydrogène dans l'échantillon, nous avons préféré le chargement thermique qui permet de mieux se rapprocher de cette condition idéale.

2. L'hydrogène mis en solution dans le nickel, par équilibre thermique, ne produit pas des défauts permanents (fissures) ; tandis que ce n'est pas

toujours le cas lors d'un chargement cathodique [16] où la sursaturation d'hydrogène crée des distorsions irréversibles du réseau. Aucune fissure n'a été observée par microscopie optique, sur des échantillons préalablement chargés en hydrogène. D'autre part, une éprouvette de traction contenant ^{de} l'hydrogène, puis dégazée sous vide, à 500 K pour éliminer l'hydrogène, possède les mêmes propriétés mécaniques, qu'une éprouvette identique, n'ayant pas subi les traitements d'hydrogénation et de déshydrogénation.

3. Enfin, nous nous intéressons uniquement à l'hydrogène mis en solution dans le réseau du nickel. Toute formation d'hydrure dans la matrice fausserait les résultats. Or il est bien établi que, dans certaines conditions [17], [18] le chargement cathodique favorise la formation de l'hydrure de nickel, contenant jusqu'à 0,7 atome d'hydrogène par atome de nickel [19 à 21]. Une décomposition de cet hydrure entraîne une précipitation de gaz aux joints des grains, et par suite, des fissures intracristallines [22] qui faussent les cinétiques de migration de l'hydrogène dans le réseau.

Après un chargement en hydrogène par équilibre thermique, nous n'avons jamais observé la présence d'hydrure, par microscopie électronique ou au moyen des rayons X. La formation d'hydrure de nickel est difficilement possible sous une pression gazeuse d'une atmosphère, puisqu'à 300 K il ne se forme qu'à des pressions supérieures à 10 000 atmosphères [23].

Nous avons mis en évidence cette phase hydrure, par diffraction des rayons X, après un chargement cathodique d'une heure, dans un bain de H_2SO_4 N et de thiourée à 0,2 g/l, avec une densité de courant de 20 mA/cm². Il s'ajoute aux raies de diffraction relatives au nickel pur, celles de l'hydrure de paramètre 3,72 Å [24], [25]. Après cinq heures à la température ambiante, hors chargement électrolytique, la raie correspondant aux plans (111) de l'hydrure, a disparu comme le montre la figure 1. Alors que l'hydrure de palladium est stable à 300 K et sous une pression d'hydrogène d'une atmosphère, l'hydrure de nickel ne l'est pas ; ce qui est conforme aux travaux de WOLLAN [26].

1.2.2. Appareil de chargement en hydrogène :

Pour les raisons indiquées précédemment, nous avons choisi d'introduire l'hydrogène dans le nickel, par chauffage en atmosphère gazeuse (700 Torr, 1100 K). La pureté de l'hydrogène utilisé est de 99,9995 %. Une trempe dans de l'eau glacée, permet de conserver en solution, une quantité notable d'hydrogène. La figure 2 est une vue d'ensemble de l'appareil qui a déjà été décrit [27].

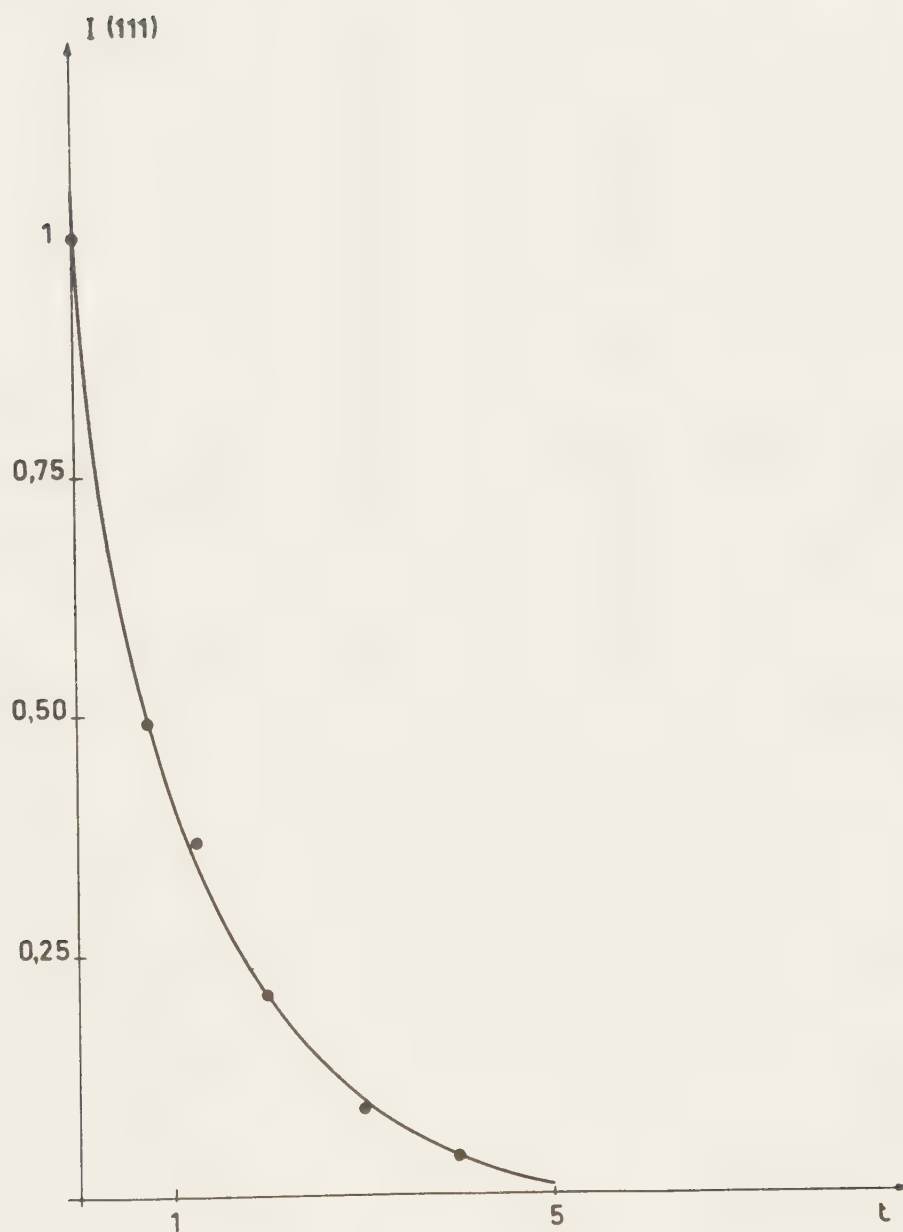


Figure 1 DISPARITION DE L'HYDRURE DE NICKEL A 298 K.

Décroissance, en fonction du temps (t), de l'intensité relative $\bar{i}$ de la raie 111 de l'hydruure de nickel.

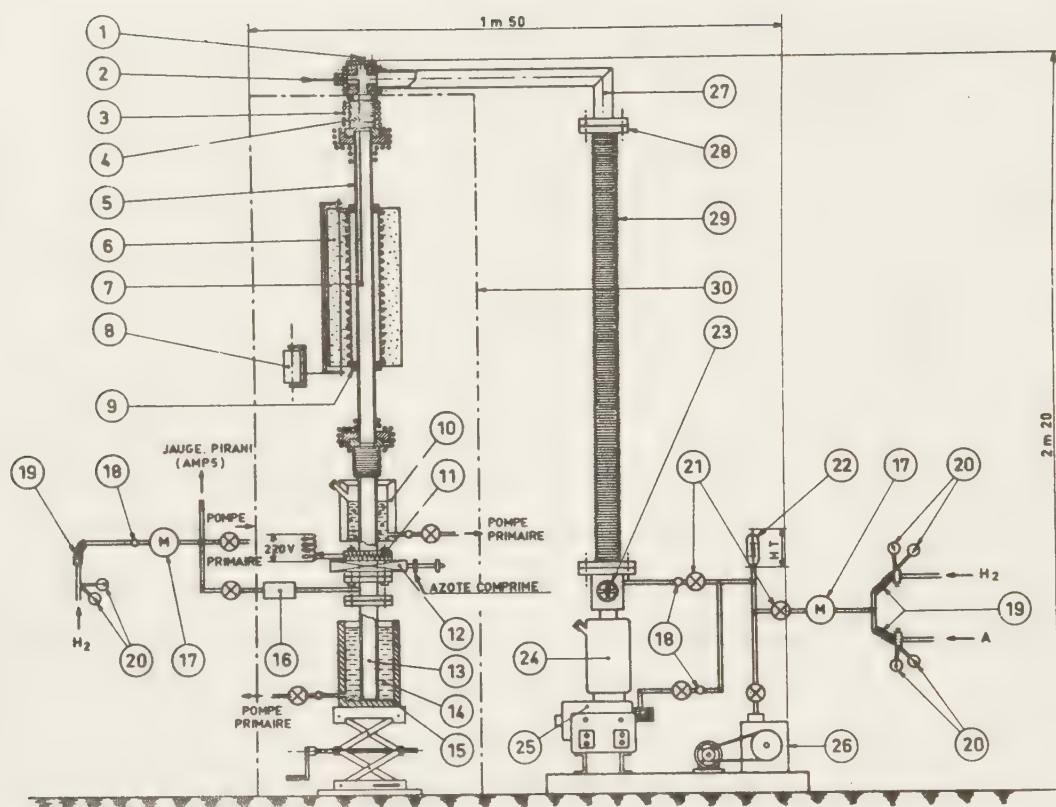


Figure 2 SCHEMA DE L'APPAREIL DE CHARGEMENT EN HYDROGENE

- | | |
|--|---|
| 1. Electrode | 16. Electrovanne |
| 2. Passage du couple thermoélectrique | 17. Manomètre (76 cmHg - 300g/cm ²) |
| 3. Circulation d'eau | 18. Robinet de rentrée d'air |
| 4. Soufflet métallique (acier inoxydable) | 19. Tuyau souple métallique |
| 5. Tube cylindrique | 20. Détendeur |
| 6. Four Adamel | 21. Vanne manuelle |
| 7. Couple thermoélectrique (NiCr-Ni allié) | 22. Tube à décharge |
| 8. Régulation de température | 23. Vanne pour vide secondaire |
| 9. Manchon d'amiante | 24. Piège à azote liquide |
| 10. Piège à azote liquide | 25. Pompe à diffusion d'huile (Edwards) |
| 11. Résistance chauffante | 26. Pompe primaire |
| 12. Electrovanne pneumatique à tiroir (passage Ø 52), (instrumentation scientifique) | 27. Canalisation métallique |
| 13. Enceinte de trempe | 28. Bride de raccordement |
| 14. Glace fondante | 29. Canalisation souple |
| 15. Cryostat métallique | 30. Cage de protection (0,70 x 0,70 x 2 m) |

I.3. LE DOSAGE DE L'HYDROGENE :

I.3.1. Appareil de dosage :

L'hydrogène ayant une mobilité supérieure à celle des autres gaz, il peut être chassé du métal dans lequel il est dissous, par chauffage à quelques centaines de degrés. Nous avons utilisé la méthode d'extraction sous vide (1000 K) [28] dans un appareil classique déjà décrit [29 à 31]. Cette méthode évite la fusion du métal, qui peut donner lieu à des réactions parasites, par formation de produits volatils. Les modifications apportées à l'appareil de dosage, ont été signalées précédemment [32]. La figure 3 rappelle le montage de l'ensemble. Un filtre à palladium permet de s'assurer que le gaz extrait de l'échantillon, est de l'hydrogène seul. La mesure de la pression du gaz recueilli se fait à l'aide d'une jauge "alphatron", à réponse linéaire (figure 4), et d'une jauge MAC LEOD. La température de l'échantillon, la pression du gaz et la dérivée de cette dernière par rapport au temps (figure 5) sont enregistrées au cours de l'expérience (figure 6). La concentration d'hydrogène est déterminée à 4 %. [27].

I.3.2. Solubilité de l'hydrogène dans le nickel et le dans le cuivre :

Dans le but de vérifier le bon fonctionnement de l'appareil de dosage d'hydrogène, nous avons déterminé la solubilité Q_{∞} de l'hydrogène dans le cuivre et le nickel, pour différentes températures. Des fils (diamètre 1 mm) sont chauffés à la température T, sous une pression de 700 Torr d'hydrogène, puis trempés dans de l'eau glacée. Si le temps de chargement est suffisamment long pour que la concentration en hydrogène dans l'échantillon soit indépendante du temps, un dosage permet de connaître la variation exponentielle de la solubilité Q_{∞} avec la température T [33] :

$$Q_{\infty} = Q_0^{700} \exp(-H/kT)$$

Q_0^{700} est une constante variant avec la racine carrée de la pression d'hydrogène, lors du chargement.

H est l'énergie de mise en solution de l'hydrogène.

Les figures 7 et 8 montrent que la loi d'Arrhénius précédente est vérifiée pour le nickel et le cuivre. Nous trouvons $H = 0,13$ eV pour le nickel, et $H = 0,38$ eV pour le cuivre. Ces valeurs sont en accord avec celles d'autres auteurs (cf. tableaux 2 et 3). D'autre part, la solubilité de l'hydrogène dans le nickel ou dans le cuivre est conforme à celle trouvée précédemment par SIEVERTS et SMITH (précision des mesures 4 %). Des résultats identiques ont été obtenus sur des sphères de 1 à 6 mm de diamètre (fig. 7 et 8).

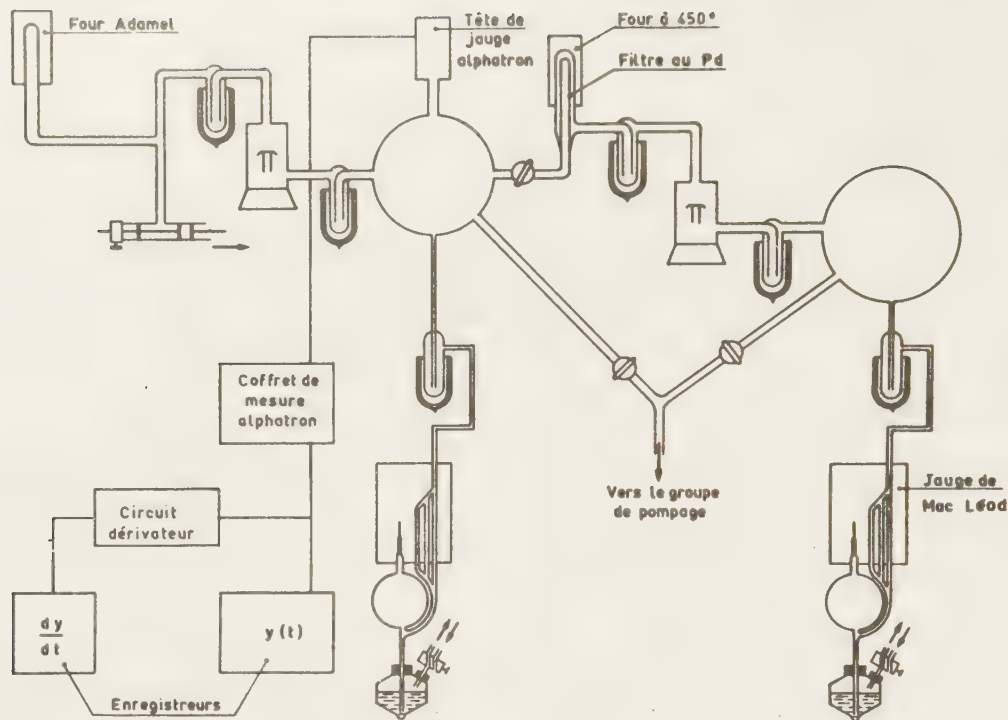


Figure 3 SCHEMA DE L'APPAREIL DE DOSAGE DE L'HYDROGENE

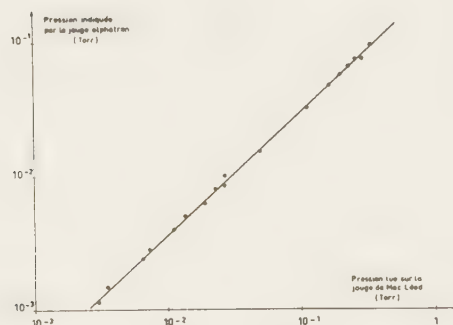


Figure 4 ETALONNAGE DE LA JAUGE "ALPHATRON" PAR RAPPORT A UNE JAUGE DE MAC LEOD

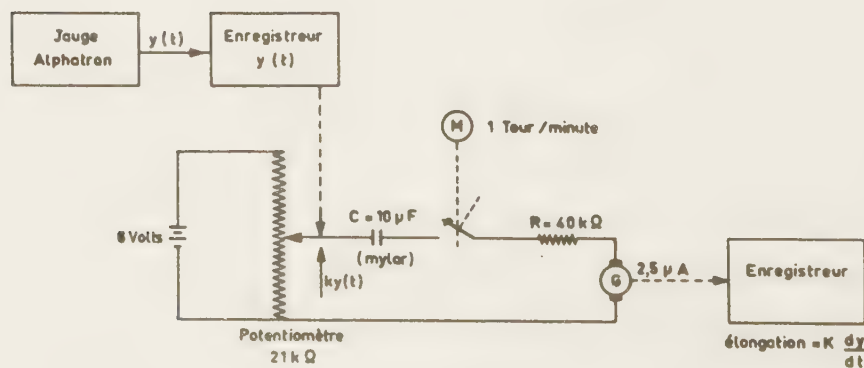


Figure 5 MESURE DE LA DERIVEE PREMIERE DU SIGNAL DONNE PAR L'ALPHATRON

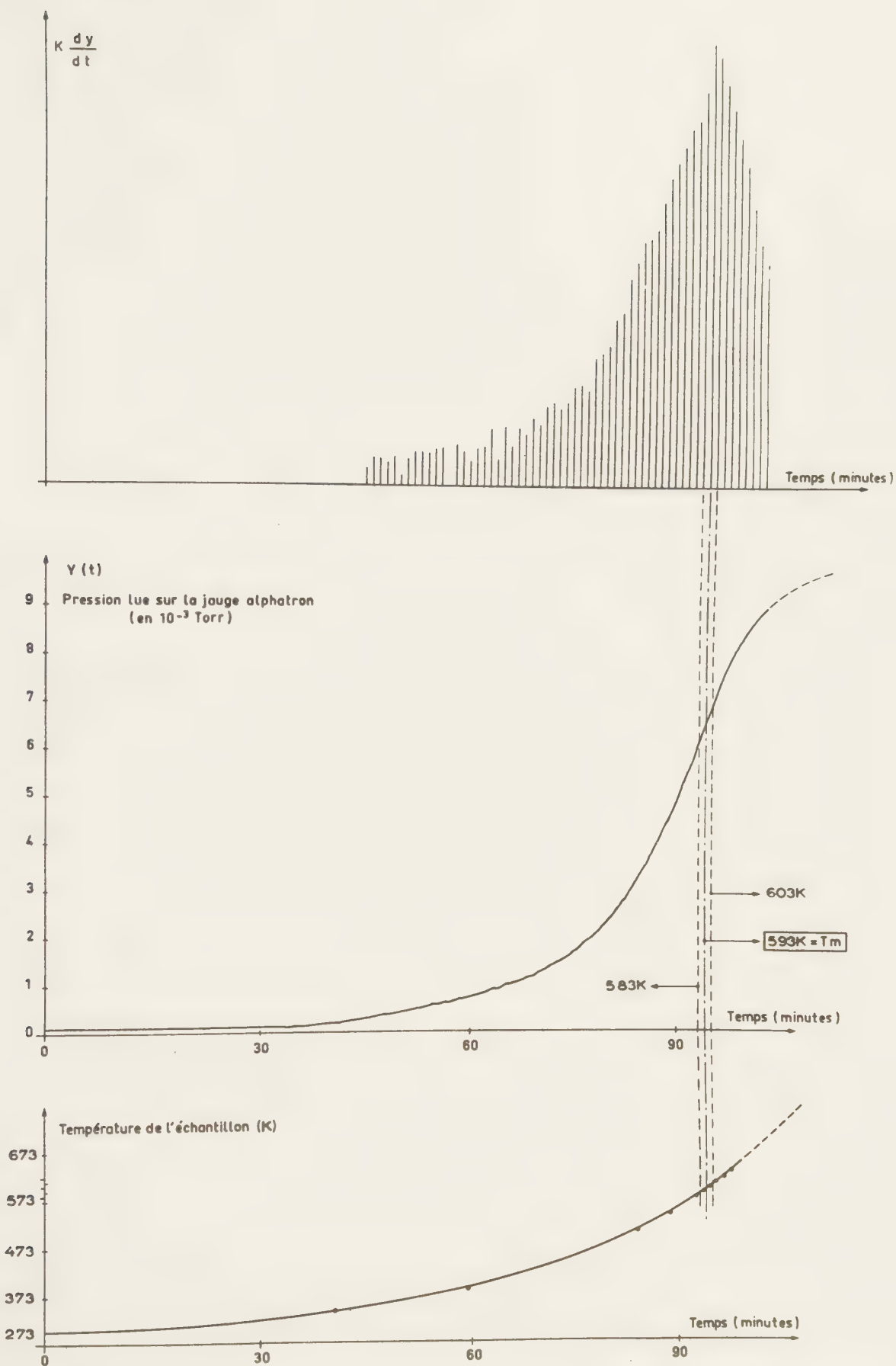


Figure 6 DIAGRAMMES OBTENUS LORS DE LA DESORPTION DE L'HYDROGENE
(cylindre $\varnothing$ 1 mm)

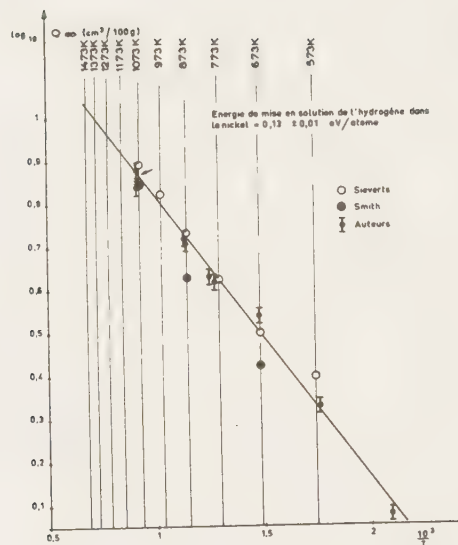


Figure 7 SOLUBILITE Q_{∞} DE L'HYDROGENE DANS LE NICKEL EN FONCTION DE L'INVERSE DE LA TEMPERATURE ABSOLUE ($P_{H_2} = 700$ torr)

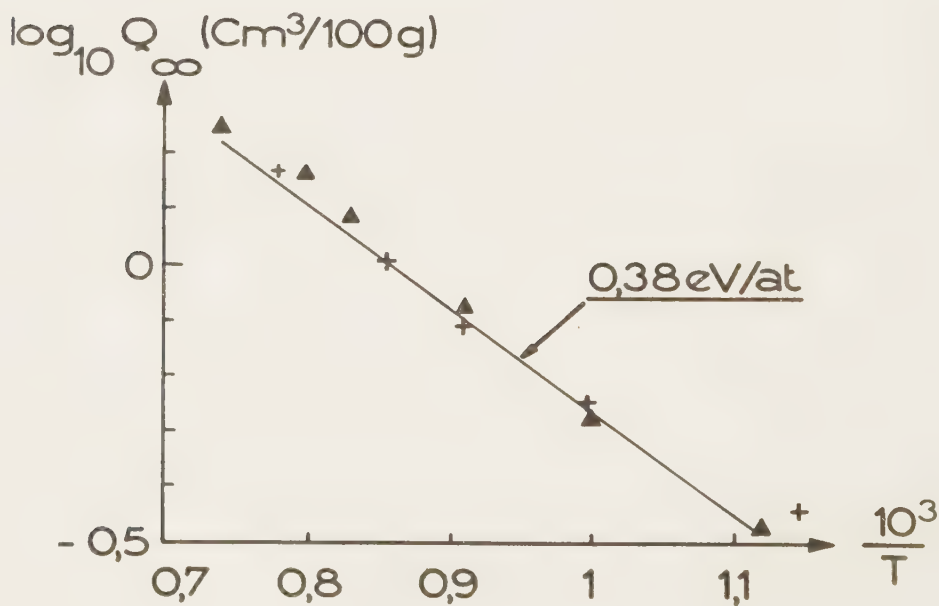


Figure 8 SOLUBILITE Q_{∞} DE L'HYDROGENE DANS LE CUIVRE EN FONCTION DE L'INVERSE DE LA TEMPERATURE ABSOLUE ($P_{H_2} = 700$ torr) + Auteur ▲SIEVERTS. Energie de mise en solution : 0,38 eV/atome.

En conclusion, il semble que l'hydrogène est bien conservé dans le métal pendant la trempe à l'eau et que l'étalonnage de l'appareil de dosage d'hydrogène est correct

TABLEAU 2 : SOLUBILITE DE L'HYDROGENE DANS LE NICKEL

Températures de Mesure (K)	Energie de mise en solution H (e V/at)	Auteur	Année	Référence
600 - 1700	0,131	SIEVERTS	1907	[34]
	0,145	SIEVERTS	1929	[35]
600 - 800	0,093	LUCKEMEYER	1932	[36]
800 - 1200	0,194	LUCKEMEYER	1932	[36]
	0,114	SMITTENBERG	1934	[37]
	0,127	ARMBRUSTER	1943	[38]
700 - 1300	0,170	SMITH	1948	[39]
450 - 800	0,120	EDWARDS	1957	[40]
600 - 1000	0,155	EICHENAUER	1960	[33]
400 - 1400	0,13	MARCHAND	1962	[41]
700 - 900	0,125	EICHENAUER	1965	[42]
500 - 700	0,156	EBISUZAKI	1967	[43], [44]
500 - 900	0,13	COMBETTE	1969	[45], [27]

TABLEAU 3 : SOLUBILITE DE L'HYDROGENE DANS LE CUIVRE

Températures de Mesure (K)	Energie de mise en solution H (eV/at)	Auteurs	Année	Référence
700 - 1300	0,39	SIEVERTS	1907	[34], [46], [47]
600 - 1000	0,37	EICHENAUER	1960	[33]
700 - 900	0,39	EICHENAUER	1965	[42], [44]
900 - 1300	0,38	COMBETTE	1970	Thèse

1.4. LES ESSAIS DE TRACTION :

1.4.1. Machine de traction :

Nous avons utilisé une machine de traction du type Instron, munie d'une cellule dynamométrique dont la charge maximale est de 500 Kgf. Une tension ajustable, placée en opposition à la tension à mesurer, permet d'avoir une

déviations maximales de l'enregistreur, équivalente à une force de 10 Kgf quelle que soit la charge imposée sur l'éprouvette.

I.4.2. Cryostat :

Le cryostat, représenté sur la figure 9, a été décrit précédemment [48]. L'éprouvette de traction plonge dans un bain de fréon liquide, refroidi avec de l'azote liquide ou un mélange alcool carboglace. La température du bain peut être réglée à $\pm 0,5^\circ$ près, entre 115 K et 300 K. Nous avons utilisé un thermocouple cuivre constantan, étalonné à 243 K, 193 K et 90 K ; la soudure froide plonge dans un tube rempli d'huile de vaseline, lui-même placé dans un vase Dewar rempli de glace.

I.4.3. Les éprouvettes :

Les éprouvettes de traction ont été usinées à partir de tôles d'épaisseur 1 mm. La longueur de la partie utile de l'éprouvette est de 10 mm ou de 7 mm, suivant la vitesse de déformation désirée. La section est rectangulaire (1 mm x 2 mm). Les têtes de ces éprouvettes sont, elles aussi, parallélépipédiques (10 mm x 8 mm x 1 mm).

Après un recuit et un chargement en hydrogène à 1100 K, la concentration atomique en hydrogène dans le nickel est de $405 \cdot 10^{-6}$, soit 40 fois celle existant avant le chargement. Cette valeur de la solubilité est en accord avec celle trouvée par les auteurs cités dans le tableau 2.

Une fois chargés, les échantillons sont conservés dans de l'azote liquide pour éviter toute perte d'hydrogène.

I.5. LE FROTTEMENT INTERIEUR :

Un pendule de torsion a été utilisé en vue de compléter les informations obtenues à l'aide des essais de traction. Il s'agit d'un pendule inversé dont la fréquence d'oscillation est voisine de l'hertz, fonctionnant entre 4 K et 800 K (fréquence 0,3 à 1,2 Hz). Cet appareil a été construit sous la direction de GOBIN, à l'Université de Lyon. Comme il a été décrit de nombreuses fois [49 à 52] nous ne reviendrons que sur les points essentiels. Il comporte trois parties : mécanique, thermique, électrique.

I.5.1. Partie mécanique :

L'appareil cité précédemment, a été légèrement modifié afin de pouvoir écrouir "in situ", l'échantillon, soit par traction, soit par torsion. L'écrouissage par traction ne peut pas excéder 10 % ; il est produit par la montée,

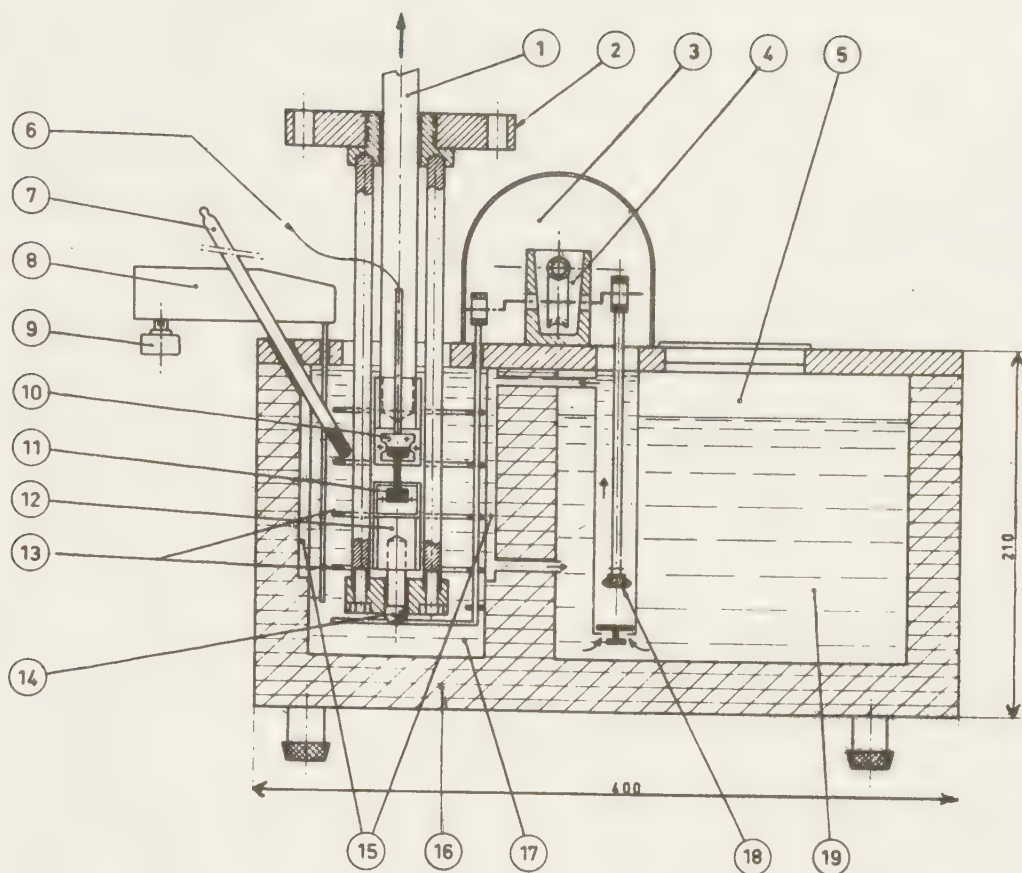


Figure 9 MONTAGE POUR ESSAI DE TRACTION A BASSE TEMPERATURE

1. Tige centrale de fixation de l'éprouvette
2. Fixation supérieure solidaire de la traverse mobile
3. Servo-moteur de la chambre froide
4. Moteur de la pompe
5. Réservoir à réfrigérant
6. Thermocouple
7. Thermomètre de contrôle
8. Thermostat
9. Bouton de réglage du thermostat
10. Mors supérieur et porte thermocouple
11. Eprouvette
12. Mors inférieur
13. Agitateur
14. Rotule
15. Echangeur
16. Isolant thermique
17. Chambre d'essais
18. Pompe
19. Carboglace dans l'alcool ou azote liquide

à l'aide d'une vis micrométrique, de la masse d'inertie et donc du mors supérieur de l'éprouvette, par rapport au mors inférieur qui est fixe. L'écrouissage par torsion n'est pas limité en grandeur, et provient de la rotation du mors inférieur par rapport au mors supérieur, ce dernier ayant été bloqué au préalable.

L'ensemble du pendule est placé sous une cloche, permettant de travailler sous un vide voisin de 10^{-6} Torr, ou sous atmosphère contrôlée.

I.5.2. Partie thermique : régulation et mesure de la température.

La température de l'échantillon peut être maintenue à toute valeur comprise entre 4 K et 800 K à l'aide d'un four, différent de celui utilisé par PEREZ [51]. La nécessité de refroidir l'échantillon à 4 K, et celle de changer rapidement la température en fonction du temps (échelon), nous a conduit à utiliser un four en cuivre, entouré d'une "jupe" en acier inoxydable. Ce montage est analogue à celui utilisé par HIVERT, dans ses études sur le fer [53 à 55]. Il a été décrit par KEATING-HART [56]. La figure 10 représente le schéma de principe de l'installation.

Pour assurer une bonne conductibilité thermique entre l'échantillon et le four, de l'hélium (10^{-1} Torr) est introduit dans l'enceinte du pendule (un vide primaire est effectué au préalable). Le gradient thermique entre le haut et le bas de l'éprouvette (longueur de l'échantillon : 10 cm) est de l'ordre du degré, lorsque la température du four est maintenue constante. Cette mesure a été faite en remplaçant l'échantillon, par un fil de chromel auquel est soudé aux deux extrémités des fils de constantan.

La température du four est régulée par une résistance en platine, placée dans un pont de WHEATSTONE. Au voisinage de 150 K, la température est maintenue constante à moins de 2/10 de degré près. Une précision de 1/10° peut être obtenue lorsque la régulation est faite à la main. Cette régulation (cf Thèse de KEATING-HART [57]) permet la réalisation de variations linéaires de la température en fonction du temps, à la vitesse de 60 degrés par heure. Un thermocouple chromel constantan, étalonné à 87 K (argon liquide), permet de connaître la température du four. La mesure de la température est correcte puisque nous observons le maximum du pic de BORDONI dans le cuivre, entre 50 et 55 K, tandis que dans les mêmes conditions (0,5 Hz), OKUDA [58] le trouve proche de 50 K.

Pour s'affranchir de l'amortissement intérieur d'origine magnétique, un champ de 300 oe (continu) parallèle à l'axe de rotation du pendule, est créé par une bobine située à l'extérieur du cryostat.

I.5.3. Partie électrique :

Les mesures de frottement interne peuvent être faites de deux ma-

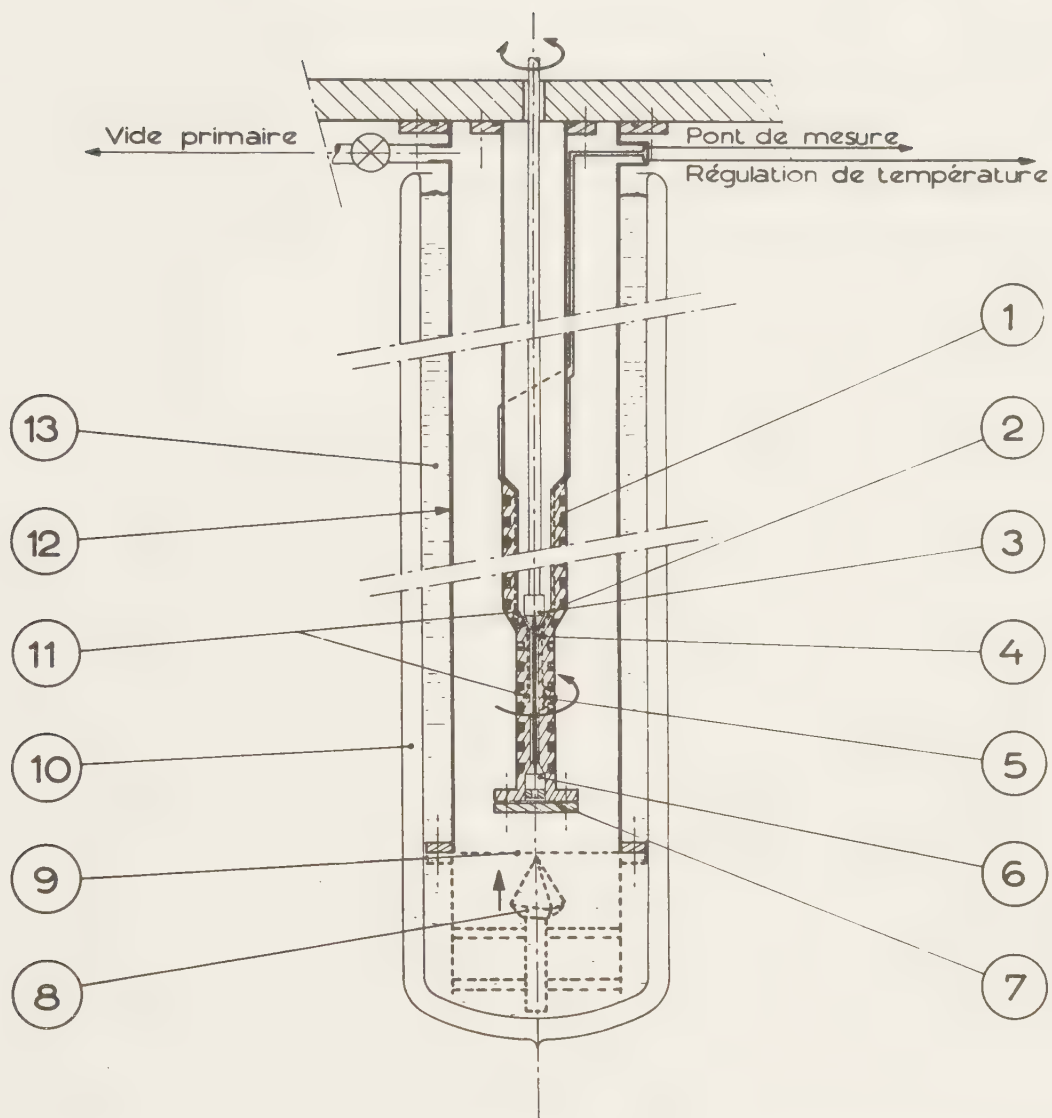


Figure 10 SCHEMA DU FOUR UTILISÉ AVEC LE PENDULE DE TORSION

1. Four
2. Résistance chauffante
3. Mors supérieur
4. Eprouvette
5. Résistance de platine
6. Mors inférieur
7. Joint d'or

8. Perforateur
9. Membrane d'aluminium
10. Cryostat
11. Thermocouple
12. "Jupe"
13. Air liquide

nières, suivant que les oscillations du pendule sont libres ou forcées.

a) Oscillations libres : l'amplitude des oscillations est mesurée par la méthode de POGENDORFF. Le décrétement logarithmique a été choisi comme grandeur caractéristique du frottement intérieur : $\mathcal{J} = 1/n \text{ Log } A_i/A_{i+n}$; A_i : amplitude maximale de la $i^{\text{ème}}$ oscillation ; A_{i+n} : amplitude de la $(i+n)^{\text{ème}}$ oscillation. Un système de mesure automatique déjà décrit [59]a été utilisé pour la détermination de $\mathcal{J}$. Il est basé sur la mesure du temps de passage t_i du spot lumineux entre deux cellules placées de façon symétrique par rapport à la position de repos du spot. C'est donc une mesure de la vitesse maximale du pendule qui croît lorsque l'amplitude A_i décroît. LINDVEIT [59]a montré que le décrétement logarithmique est fonction de la pulsation ω du pendule et du temps t_i relatif à l'amplitude A_i .

$$\mathcal{J} = \frac{1}{n} \text{ Log } \frac{\sin \omega t_{i+n}}{\sin \omega t_i} \approx \frac{1}{n} \text{ Log } \frac{t_{i+n}}{t_i}$$

L'approximation se justifie par le fait que ωt_i est toujours inférieur à 0,3 radian ; t_i est donc inversement proportionnel à A_i . Une liste des temps t_i est donnée par une imprimante, à partir de laquelle $\mathcal{J}$ est calculé à quelques pourcents près. La limite inférieure de $\mathcal{J}$ est de 10^{-4} ; elle provient des pertes d'énergie mécanique de l'appareil (le fil de suspension). Lorsque $\mathcal{J}$ est supérieur à 10^{-1} , la précision devient mauvaise, à cause de la décroissance rapide des oscillations.

b) Oscillations forcées : il est intéressant de tracer les courbes du décrétement logarithmique $\mathcal{J}$ en fonction de la température de l'échantillon, pour une amplitude d'oscillation A_i constante. Un asservissement électronique construit sous la direction de GOBIN et mis au point par PEREZ [60], DELORME, PEGUIN [61], permet de maintenir le pendule à une amplitude constante, dans une gamme de déformation $\mathcal{E}$ comprise entre 10^{-6} et $2 \cdot 10^{-3}$ (déformation sur la fibre extérieure du fil).

Cet asservissement a été décrit en détails par PEREZ [51]. La constance de A_i est obtenue en maintenant fixe le temps t_i , ce dernier est comparé à un temps de référence donné par une base de temps (cf. figure 11). Entre 4° K et 300° K, même lorsque le temps t_i est fixe, l'amplitude A_i peut varier de 10 %, car le module élastique relie t_i et A_i . Cet appareil possède un autre inconvénient : sa constante de temps est grande, et ceci d'autant plus, que le frottement intérieur à mesurer est petit ; c'est pourquoi, les cinétiques de précipitation de l'hydrogène vers les dislocations, seront étudiées en oscillations libres. D'autre part, la vitesse de montée de la température du four, a été choisie assez basse (60°/heure) pour éviter tout retard de l'asservissement.

En conclusion, l'appareil qui vient d'être décrit permet l'enregistrement simultané des cinq grandeurs suivantes (cf. figure 11) : la température, le décrétement loga-

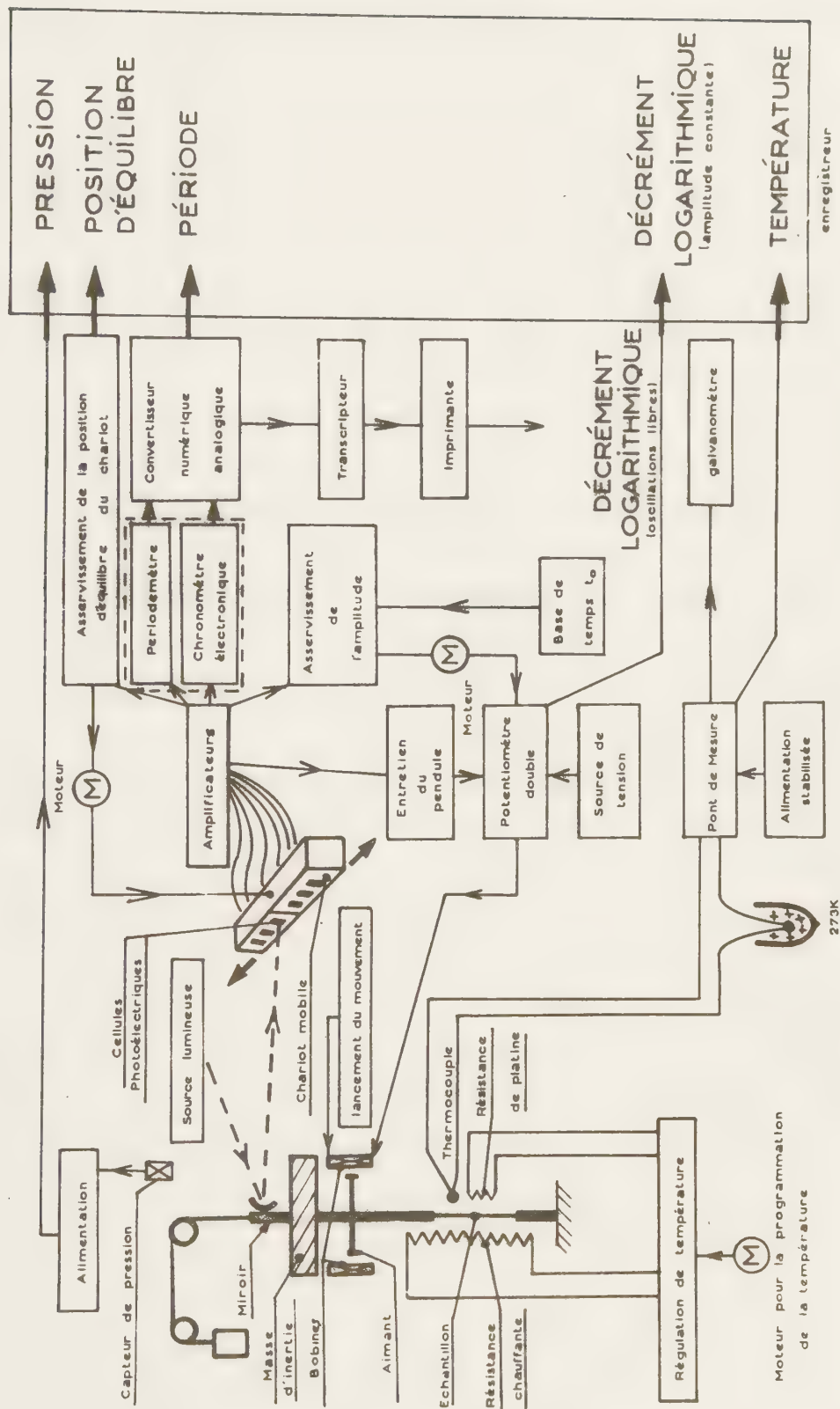


Figure 11

PENDULE DE TORSION

Schéma de principe

rithmique, la position d'équilibre du spot lumineux, la pression dans l'enceinte de l'appareil, la période du pendule.

Remarques :

1. La mesure de la période P du pendule, est un renseignement intéressant, puisqu'elle permet de connaître la valeur du module de cisaillement μ ; en effet $P = Cte \mu^{-1/2}$. Une diminution du frottement intérieur, liée à une augmentation du module (diminution de la période), peut être causée par un piégeage des dislocations par des atomes d'impuretés.

2. Les déformations élastiques effectuées par torsion dans le pendule, sont définies par la valeur : $\mathcal{E} = \frac{1}{2} \frac{\theta R}{l}$ (cf. Annexe I)

θ : angle de rotation du mors supérieur par rapport au mors inférieur.

R : rayon du fil de nickel (0,65 mm).

l : longueur du fil (l : 100 mm). Nous adopterons de façon arbitraire la même définition pour les déformations plastiques subies par un fil (torsion).

3. Lors d'un essai de torsion, la contrainte de cisaillement σ n'est pas constante dans tout l'échantillon. Elle est nulle sur l'axe du fil et croît linéairement avec la distance à l'axe, pour atteindre, sur la fibre extérieure, la valeur maximale : $\sigma = \mu \frac{\theta R}{l}$ (cf. Annexe I [62])
 μ : module de cisaillement.

Il en est de même pour les déformations $\mathcal{E}$. Or les seuls paramètres accessibles par l'expérience sont la déformation à la surface du fil : $\mathcal{E}$, et le frottement interne mesuré dans toute l'éprouvette, ou "frottement interne global" : $\mathcal{J}_g$.

Généralement, l'amortissement intérieur d'un élément de volume, est fonction croissante de l'amplitude de la déformation de cet élément. Par suite le frottement interne réel ou local $\mathcal{J}_\ell$ de la fibre la plus déformée, a une valeur plus élevée que la valeur globale $\mathcal{J}_g$, donnée par la mesure. La variation de $\mathcal{J}_g$ avec $\mathcal{E}$ n'a qu'un sens très limité. Lors d'une étude quantitative, il sera donc nécessaire de tracer le frottement interne local $\mathcal{J}_\ell$ de la fibre extérieure par exemple, en fonction de son amplitude de déformation $\mathcal{E}$.

LAZAN [63] PEREZ [64] et PEGUIN [65], [66] ont calculé la valeur de $\mathcal{J}_\ell$ en fonction de $\mathcal{J}_g$ pour des fils et des éprouvettes parallélépipédiques. Celles-ci sont découpées en éléments de volume dv , à l'intérieur desquels, le frottement interne et la déformation sont constants. Cet amortissement est égal au demi-rapport de l'énergie dissipée ΔW_1 , à l'énergie élastique maximale mise en jeu W_1 . D'autre part :

$$\mathcal{J}_g = \frac{\iiint_v \Delta W_\ell dv}{2 \iiint_v W_\ell dv}$$

L'intégration conduit pour des fils à l'expression :

$$J_e(\epsilon) = J_s(\epsilon) + \frac{\epsilon}{4} \left[\frac{d J_s(\epsilon)}{d \epsilon} \right]$$

Il est rappelé que dans cette dernière équation, ϵ est l'amplitude de déformation de la fibre externe du fil, c'est-à-dire la déformation maximale de ce dernier.

Lors des études quantitatives, nous nous'intéresserons qu'à la variation de J_e en fonction de ϵ .

CHAPITRE II

DIFFUSION DE L'HYDROGENE A HAUTE TEMPERATURE

II.1. LES METHODES UTILISEES :

L'hydrogène dans les métaux présente la particularité d'avoir un coefficient de diffusion élevé, par rapport aux ^{autres} interstitiels pouvant être mis en solution [67]. Cette grande mobilité de l'hydrogène, est due principalement, à la faible valeur de l'énergie d'activation du processus de diffusion. En effet, elle est de quelques dixièmes d'électron volt (0,4 eV dans le nickel ; 0,1 eV dans le niobium) [68], [69], tandis que celle d'interstitiels comme le carbone, l'azote, l'oxygène est supérieur à un électron volt [70]. Cette valeur peu élevée de l'énergie d'activation permet l'observation de la diffusion de l'hydrogène aux basses températures [71] où des effets quantiques sont observés, comme dans le palladium [72] par exemple.

Les mesures de diffusion de l'hydrogène dans un métal nécessitent des techniques expérimentales que l'on peut classer en deux catégories.

1. Les études, les plus couramment pratiquées, sont celles de perméabilité [73], de cinétique d'absorption [32] ou de désorption [74] de l'hydrogène. Les conditions initiales étant mal connues expérimentalement, il en résulte une perturbation des résultats. Les calculs récents de TRUFFIER [75] s'ils sont vérifiés expérimentalement, présentent un intérêt certain, puisqu'ils permettent d'imposer des conditions initiales, rigoureusement réalisables dans la pratique. Une autre source d'erreur est la lenteur des réactions de surface, par rapport à la vitesse de diffusion au sein du métal. Des substances, absorbées à la surface, peuvent augmenter ou diminuer considérablement la vitesse d'absorption de l'hydrogène [76], [77] (surtout lorsque l'hydrogène est introduit par électrolyse).

2. A l'aide de techniques plus récentes, il est possible de mesurer des coefficients de diffusion en s'affranchissant des phénomènes de surface. La résonance magnétique nucléaire [68], [78 à 80], la diffraction des neutrons [81], la résistivité (cf. tableau IV) et le frottement intérieur [69], [82], [83] ont

permis de mesurer les constantes de diffusion de l'hydrogène dans le palladium [84], [85] et dans les métaux cubiques centrés (comme le Nb [86], [87], V [67], [89], Fe [88]). La diffraction des neutrons dans le nickel a permis à WOLLAN [26] de localiser l'hydrogène dans les sites octaédriques.

II.2. BUT DU TRAVAIL EXPOSE ET HYPOTHESES :

Le travail exposé dans ce chapitre, a pour but de déterminer les paramètres de la diffusion de l'hydrogène dans le nickel (énergie d'activation et facteur de fréquence D_0). Nous avons mis au point une méthode analysant la cinétique de sortie de l'hydrogène, hors d'un échantillon. Elle permet de s'affranchir de la condition consistant à mettre brusquement au temps initial, l'échantillon à la température désirée ; nous avons, ensuite, contrôlé les résultats précédents, à l'aide d'une méthode classique, permettant de suivre la cinétique d'entrée de l'hydrogène dans le nickel.

Afin de simplifier le calcul théorique, nous avons émis les hypothèses logiques suivantes :

1. La concentration en hydrogène est uniforme dans l'échantillon à l'instant initial.

2. La diffusion est le processus le plus lent contrôlant les cinétiques étudiées. Les phénomènes de surface sont donc négligeables ; leurs cinétiques sont rapides, par rapport à celle du mécanisme de diffusion (ce point sera vérifié expérimentalement, en comparant des résultats obtenus sur des échantillons dont le rapport de la surface au volume est variable).

3. Des "pièges" peuvent retenir une partie de l'hydrogène mis en solution. La fraction des "pièges" occupés par l'hydrogène est supposée faible. Nous reviendrons sur cette question lors de la discussion des résultats.

II.3. CINETIQUES DE SORTIE DE L'HYDROGENE :

Comme il a été dit précédemment, la méthode utilisée ici, est basée sur l'étude du dégazage sous vide, d'échantillons préalablement chargés en hydrogène. Elle permet de s'affranchir de la condition initiale irréalisable en pratique, à savoir : l'échelon de la température du métal. Elle a été appliquée à des échantillons de forme sphérique ou cylindrique. La température de ces derniers suit, en fonction du temps, un programme déterminé, depuis la température ambiante jusqu'à 1000 K. Il en résulte une loi en fonction du temps, de la quantité d'hydrogène extrait de l'échantillon ; elle peut être calculée et vérifiée expérimentalement. Le coefficient de diffusion cherché est déterminé à

partir du point d'inflexion de la courbe obtenue. Cette méthode est absolument générale et peut s'appliquer à tout système métal gaz, dans la mesure où les hypothèses indiquées ci-dessus sont vérifiées.

II.3.1. Etude mathématique : soit un cylindre de rayon R et dont la longueur est grande par rapport à R (la longueur vaut au moins dix fois le diamètre). Ce cylindre est chargé uniformément en hydrogène, à une concentration C_0 , avant d'être introduit dans le four de l'appareil de dosage en hydrogène.

La température T de l'échantillon varie en fonction du temps t suivant une loi pré-établie. Le calcul développé dans l'annexe 2 montre que cette loi est hyperbolique, et de la forme :

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \eta t$$

η : constante positive caractérisant l'hyperbole.

T_0 : température (K) de l'échantillon à l'instant initial (t = 0).

L'hydrogène extrait de l'échantillon lors de son chauffage, est accumulé dans une enceinte collectrice, préalablement vidée où l'on mesure la pression. Celle-ci est une fonction croissante du temps (fig.6), présentant un point d'inflexion pour la température T_m . Les grandeurs R, η et T_m sont liées par la relation : (cf. calcul à l'annexe 2).

$$\eta R^2 = D_0 \frac{k}{0,1599U} \exp \left(- \frac{U}{kT_m} \right) \quad (1)$$

avec

$$D = D_0 \left(- \frac{U}{kT} \right)$$

D : coefficient de diffusion de l'hydrogène à la température T.

D_0 : facteur de fréquence.

U : énergie d'activation du processus de diffusion de l'hydrogène dans le nickel.

k : constante de Boltzmann.

En portant sur un graphique " $\text{Log}_e \eta R^2$ " en fonction de " $1/T_m$ ", nous devons obtenir des points alignés sur une droite de pente $-U/k$ et dont l'ordonnée à l'origine permet de calculer le facteur de fréquence D_0 .

Pour les sphères, le problème a été résolu.

[17],[74] en coordonnées sphériques.

En raisonnant comme pour les cylindres, la relation entre le rayon R de la sphère, T_m , U et D_0 est telle que :

$$\eta R^2 = D_0 \frac{\pi^2}{0,7857} \frac{k}{U} \exp \left(- \frac{U}{kT_m} \right) \quad (2)$$

Les points expérimentaux rapportés dans le plan : $[\text{Log } \eta R^2, 1/T_m]$

doivent se situer sur une droite parallèle à celle des cylindres, donc de même coefficient angulaire, mais d'ordonnée à l'origine différente.

II.3.2. Résultats expérimentaux : les échantillons, après chargement en hydrogène à 900 K, sont placés dans l'appareil de dosage. Ils sont soumis à une montée hyperbolique de la température ; la pression dans l'enceinte de récupération d'hydrogène est constamment enregistrée. La réponse à la jauge Alphatron étant linéaire, aucune correction n'est à apporter aux courbes enregistrées, dont un exemple est représenté figure 6. Le maximum de la courbe dérivée correspond à la température T_m .

Le graphique du $\text{Log}_{10} \eta R^2$ en fonction de $1/T_m$ (fig.12) permet de placer les points expérimentaux, avec leurs barres d'erreurs. Nous obtenons deux droites. La pente et l'ordonnée à l'origine ont été calculées par la méthode des moindres carrés. Nous trouvons (cf. tableau IV) :

- pour les cylindres :

$$U = 0,43 \pm 0,03 \text{ eV/at}$$

$$D_0 = 4,65 \cdot 10^{-3} \pm 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$$

- pour les sphères :

$$U = 0,42 \pm 0,03 \text{ eV/at}$$

$$D_0 = 5 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Les résultats sont identiques, à la précision des mesures près, quelle que soit la forme des échantillons. Ceci prouve donc que, dans le domaine de températures étudiées, les phénomènes de surface ne contrôlent pas la cinétique de sortie de l'hydrogène.

Un calcul d'erreur [27] indique que la précision sur U est acceptable puisqu'elle est de 7 % ; celle sur D_0 est moins bonne. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux d'autres auteurs, comme le montre le tableau IV. La dispersion sur D_0 , est d'ailleurs toujours importante, quelle que soit la méthode employée.

TABLEAU IV : COEFFICIENT DE DIFFUSION DE L'HYDROGENE DANS LE NICKEL

Températures de mesures (K)	D_0 (cm ² /sec)	U (eV/atome)	Technique utilisée	Année	Référence
500 - 850	$1,7 \cdot 10^{-2}$	0,47	perméabilité	1927	[90]
750 - 1100	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,37	perméabilité	1929	[91]
650 - 900	$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,46	perméabilité	1933	[92]
360 - 450	$2 \cdot 10^{-3}$	0,38	cinétique de sortie	1935	[93]
540 - 700	$2,3 \cdot 10^{-2}$	0,47	perméabilité	1936	[94]
700 - 900	10^{-3}	0,24	absorption	1954	[95]
670 - 1250	$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,37	cinétique de sortie	1955	[96]
700 - 1000	$7,6 \cdot 10^{-3}$	0,43	cinétique de sortie	1955	[97]
350 - 800	$1,07 \cdot 10^{-3}$	0,44	cinétique de sortie	1957	[98]
700 - 1100	$9,5 \cdot 10^{-3}$	0,45	perméabilité	1959	[99]
600 - 1000	$4,22 \cdot 10^{-3}$	0,37	cinétique de sortie	1960	[33]
300 - 330		0,23	résistivité	1962	[41]
330 - 395		0,39	résistivité	1962	[41]
220 - 250		0,36	traction	1962	[100]
130 - 140		0,40	traction	1963	[100]
290 - 350	$3,8 \cdot 10^{-3}$	0,41	résistivité	1963	[101]
1250 - 1590	$5,5 \cdot 10^{-3}$	0,39	cinétique de sortie	1964	[102]
190 - 270		0,30	traction	1965	[103]
200 - 250		0,36	traction	1965	[104]
650 - 950	$6,73 \cdot 10^{-3}$	0,41	cinétique de sortie	1965	[42]
500 - 700	$5,2 \cdot 10^{-3}$	0,42	perméabilité	1967	[43]
280 - 360	$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,48	résistivité	1967	[105], [14]
500 - 550		0,38	perméabilité	1969	[106]
500 - 950	$4,8 \cdot 10^{-3}$	0,42	cinétique de sortie	1969	[45]
500 - 900	$6 \cdot 10^{-3}$	0,39	cinétique de sortie	1970	[27]

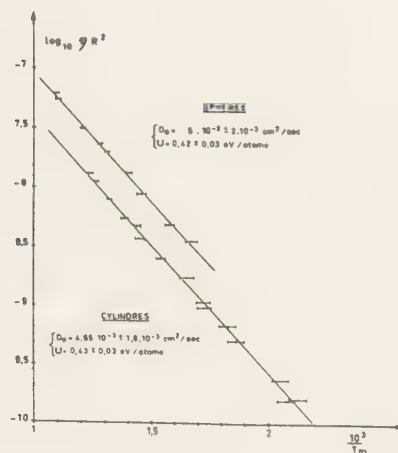


Figure 12 DEGAZAGE LORS D'UNE MONTEE HYPERBOLIQUE DE LA TEMPERATURE

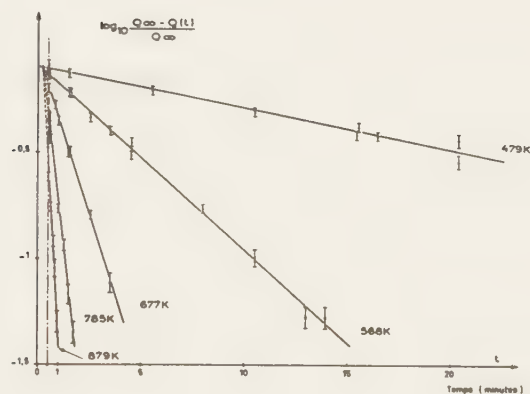


Figure 13 ETUDE DE LA QUANTITE D'HYDROGENE Q, MIS EN SOLUTION EN FONCTION DU TEMPS DE CHARGEMENT t (CYLINDRES Ø 1 mm)

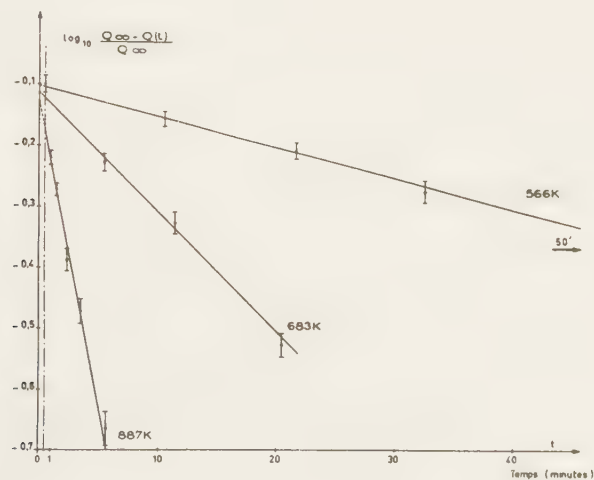


Figure 14 ETUDE DE LA QUANTITE D'HYDROGENE Q, MIS EN SOLUTION EN FONCTION DU TEMPS DE CHARGEMENT t (SPHERES Ø 6 mm)

II.4. CINETIQUE D'ENTREE DE L'HYDROGENE :

Afin de vérifier les résultats du paragraphe précédent, nous avons mesuré à chaque instant, la quantité d'hydrogène introduit dans un échantillon. Ce dernier est porté à une température T , dans une atmosphère d'hydrogène (700 torr) pendant un temps variable. Une trempe à l'eau décrite précédemment, permet de conserver l'hydrogène dans le métal. Un dosage de la quantité Q d'hydrogène introduite est ensuite effectué, ce qui permet de tracer les courbes $Q(t)$ et de calculer U et D_0 .

II.4.1. Etude pour les cylindres et les sphères : soit R le rayon du cylindre ou de la sphère considéré. La surface de l'échantillon possède, à tout instant, une concentration constante qui est la solubilité de l'hydrogène dans le nickel, à la température T de l'expérience et sous la pression d'hydrogène considérée.

D'autre part, à l'instant initial, la concentration C en hydrogène dans l'échantillon est nulle, quel que soit l'endroit considéré : $C = 0$, $\forall x, y, z$, pour $t = 0$. La deuxième équation de FICK :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(T) \nabla^2 C$$

s'intègre facilement puisque dans le cas présent, $D(T)$ est une constante, l'introduction de l'hydrogène étant isotherme. Un calcul classique/107//108/donne :

- pour les cylindres :

$$\frac{Q_\infty - Q(t)}{Q_\infty} = 4 \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{\beta_j^2} \exp\left(-\frac{D}{R^2} \beta_j^2 t\right) \quad (3)$$

- pour les sphères :

$$\frac{Q_\infty - Q(t)}{Q_\infty} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D}{R^2} n^2 \pi^2 t\right) \quad (4)$$

β_j : jème racine de $J_0(x)$ (fonction de BESSEL).

$Q(t)$: quantité d'hydrogène absorbé à l'instant t .

Q_∞ : quantité d'hydrogène absorbé pour un temps infini (équilibre).

Les deux dernières séries sont rapidement convergentes puisque, pour un temps de 30 secondes, une valeur de $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ et $R = 0,55 \text{ mm}$, le rapport du 2ème terme au 1er terme, pour une série donnée, est de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-2}$. Seul le premier terme de chaque série peut donc être conservé, et nous obtenons les expressions suivantes :

- pour les cylindres :

$$\frac{Q_\infty - Q(t)}{Q_\infty} = \frac{4}{\beta_1^2} \exp\left(-\frac{D}{R^2} \beta_1^2 t\right) \quad (5)$$

- pour les sphères :

$$\frac{Q_{\infty} - Q(t)}{Q_{\infty}} = \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{D}{R^2} \pi^2 t\right) \quad (6)$$

II.4.2. Résultats expérimentaux : pour étudier une cinétique, à température constante, nous avons opéré comme suit :

les échantillons (cylindres de diamètre 1,1 mm, sphères de diamètre 6 mm) sont placés dans le four de l'appareil de chargement en hydrogène, lorsque celui-là se trouve à la température désirée : T_0 . Nous attendons ensuite 15 minutes, pour que le nickel soit à la même température T_0 . A l'instant origine, l'hydrogène est introduit dans l'appareil en quelques secondes, jusqu'à la pression de 700 torr. Les trempes ne sont faites qu'après un temps supérieur ou égal à 30 secondes ; ceci permet de faire les approximations décrites précédemment pour les séries (3) et (4). Les échantillons sont ensuite dosés, d'où la valeur expérimentale de $Q(t)$.

Si la diffusion contrôle la cinétique étudiée, pour une température donnée T , " $\text{Log}_e (Q_{\infty} - Q(t)/Q_{\infty})$ " est une fonction linéaire du temps (cf. équations (5), (6)) ; la pente de cette droite permet de calculer la valeur du coefficient de diffusion D . Les résultats expérimentaux sont portés sur les figures 13 et 14. Chaque droite permet de calculer D à la température T considérée.

D'autre part, puisque :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right)$$

le " $\text{Log}_e D$ " en fonction de " $1/T$ " est une droite de pente " $-U/k$ " et d'ordonnée à l'origine D_0 . La figure 15 représente les points expérimentaux.

La méthode des moindres carrés donne (cf. tableau IV) :

- pour les cylindres :

$$U = 0,39 \pm 0,02 \text{ eV/at}$$

$$D_0 = 5,4 \cdot 10^{-3} \pm 0,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$$

- pour les sphères :

$$U = 0,40 \pm 0,02 \text{ eV/at}$$

$$D_0 = 6,5 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Là encore, les résultats sont indépendants de la forme des échantillons, et sont en accord avec les résultats trouvés lors de l'étude de la cinétique de l'hydrogène hors du nickel (cf. tableau IV). La précision sur U est bonne, tandis que celle sur D_0 l'est moins. Ceci est dû au fait que D_0 est obtenu en extrapolant la droite " $\text{Log } D = f(1/T)$ " pour la valeur nulle de la variable. Les points expérimentaux,

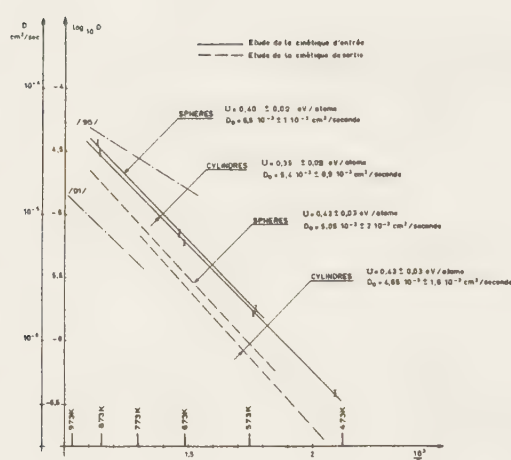


Figure 15 COEFFICIENT DE DIFFUSION DE L'HYDROGENE DANS LE NICKEL

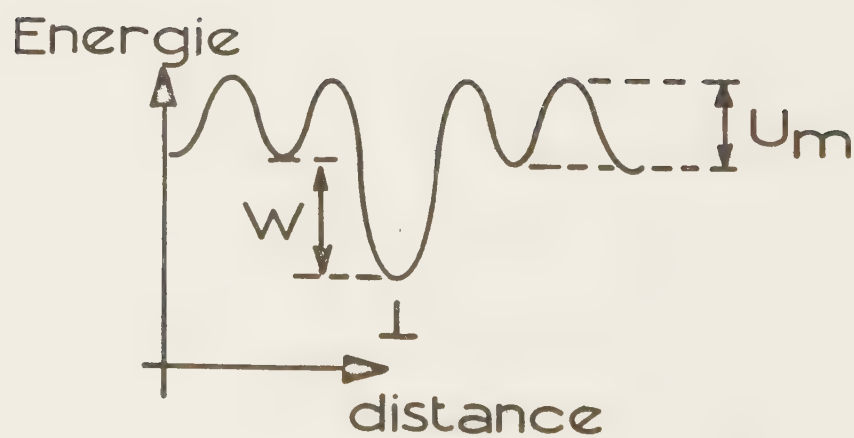


Figure 16 VARIATION DE L'ENERGIE POTENTIELLE AU VOISINAGE D'UN "PIEGE"

étant éloignés de l'axe des ordonnées, la précision devient mauvaise.

II.5. DISCUSSION :

L'étude expérimentale précédente conduit à un coefficient de diffusion de l'hydrogène identique, quelle que soit la géométrie des échantillons :

- pour l'absorption (cf. tableau IV) :

$$D \text{ (cm}^2\text{/seconde)} = 610^{-3} \exp - \frac{0,39 \text{ (eV)}}{kT} \text{ (sphères et cylindres)}$$

- pour la désorption (cf. tableau IV) :

$$D \text{ (cm}^2\text{/seconde)} = 4,8.10^{-3} \exp - \frac{0,42 \text{ (eV)}}{kT} \text{ (sphères et cylindres)}$$

La précision des expériences n'est pas suffisante pour conclure que $D_{\text{absorption}}$ est supérieur à $D_{\text{désorption}}$.

1. Ces résultats justifient, à posteriori, l'hypothèse relative à la vitesse des réactions de surface, supérieure à celle du processus de diffusion ; en effet, le rapport de la surface au volume de l'échantillon, varie, suivant la géométrie utilisée (sphères ou cylindres).

2. Nous avons envisagé un mécanisme de diffusion au milieu d'une population de sites susceptibles de piéger l'hydrogène (comme il sera vu plus loin, les dislocations ou les impuretés peuvent être des "pièges" à hydrogène). Comme dans le cas des lacunes trempées en présence d'impuretés [110] l'énergie d'activation mesurée n'est qu'une énergie apparente. Après avoir confirmé l'hypothèse d'une probabilité d'occupation des "pièges", très faible, nous justifierons l'utilisation des équations classiques de la diffusion, puis enfin nous discuterons le sens physique de l'énergie d'activation mesurée.

L'hydrogène se répartit donc entre les sites octaédriques [26], [42], [109] et les pièges. Soit W l'énergie d'interaction entre l'hydrogène et le piège, et U_m l'énergie de migration de l'hydrogène pour passer d'un site octaédrique à un autre (cf. fig. 16). Nous supposons qu'il existe un équilibre entre l'hydrogène mobile H_R dans les sites octaédriques et l'hydrogène piégé H_D , et qu'il est instantané.



ORIANI [111] définit deux coefficients de diffusion : l'un D_R qui correspond à la diffusion dans un réseau sans piège ; l'autre D qui est un coefficient de diffusion phénoménologique, mesuré lorsque des pièges existent dans le réseau.

$$J = - D_R \frac{d C_R}{d x}$$

$$J = - D \frac{d C}{d x}$$

J : flux d'hydrogène.

C : concentration totale d'hydrogène (nombre/cm³).

C_R : concentration d'hydrogène dans les sites octaédriques.

C_D : concentration d'hydrogène dans les "pièges".

$$C = C_R + C_D \quad (\text{concentration volumique})$$

Si N_R et N_D sont respectivement les nombres de sites octaédriques (R), et de pièges (D) par unité de volume, les concentrations par unité de volume sont reliées aux concentrations C_R^{*}, C_D^{*} (rapport du nombre de sites occupés de type R ou D, au nombre de sites total R ou D) par :

$$C_R = N_R C_R^*$$

$$C_D = N_D C_D^*$$

Si l'interaction entre impuretés est négligeable et si C_R^{*} ≪ 1, il peut être montré que :

$$K = \frac{1}{C_R^*} \cdot \frac{C_D^*}{1 - C_D^*} \exp \frac{|W|}{kT}$$

D'après ORIANI [111], le coefficient de diffusion D mesuré lors de l'absorption de l'hydrogène est différent du coefficient de diffusion réel D_R :

$$D_{\text{absorption}} = \frac{D_R C_R}{C_R + C_D (1 - C_D^*)}$$

tandis que le coefficient de diffusion pour la désorption est :

$$D_{\text{désorption}} = D_R \frac{C_R}{C}$$

Donc, en présence de "pièges", D_{absorption} > D_{désorption} [113], [114].

Aux erreurs d'expériences près, nous mesurons D_{absorption} = D_{désorption} = D, ce qui correspond à C_D^{*} ≃ 0, c'est-à-dire à une probabilité d'occupation des pièges très faibles ; la troisième hypothèse est donc bien vérifiée. Dans ce cas le coefficient de diffusion unique s'écrit :

$$D = D_R \left(1 + K \frac{N_D}{N_R} \right)^{-1}$$

Les équations classiques de la diffusion sont, alors, utilisables en prenant pour concentration, la concentration totale C et pour coefficient de diffusion, la valeur apparente D. L'énergie d'activation apparente mesurée U, est la somme de deux termes :

$$\frac{\partial \log D}{\partial (1/T)} = - \frac{U_m}{k} - \frac{K N_D / N_R}{1 + K N_D / N_R} \frac{|W|}{k} = - \frac{U}{k} \quad (7)$$

U_m : hauteur de la barrière de potentiel entre deux sites octaédriques.

Nous observons expérimentalement une loi linéaire entre $\log D$ et $\frac{1}{T}$; ce qui impose l'une des conditions suivantes :

a) $\frac{K |W| N_D}{N_R} \ll U_m = 0,41 \text{ eV}$. En prenant $|W| = 0,1 \text{ eV}$ (ce qui est l'ordre de grandeur de l'énergie d'interaction dislocation-hydrogène ; cf. tableau VI) et $T = 700 \text{ K}$, nous trouvons $N_D/N_R \ll 10^{-1}$; ce qui est réalisable. Dans un tel cas, le rôle des pièges est négligeable et :

$$U = U_m = 0,41 \text{ eV}$$

b) $\frac{K N_D}{N_R} \gg 1$. L'énergie d'activation mesurée U est la somme de l'énergie de migration U_m et de l'énergie d'interaction W .

$$U = U_m + W = 0,41 \text{ eV}$$

Cette hypothèse semble peu probable comme le montre le calcul suivant. La condition imposée est vérifiée si $\frac{K N_D}{N_R} \gg 10$; puisque $W \leq U = 0,41 \text{ eV}$, il faut $N_D \gg 10 N_R \exp\left(-\frac{0,41}{kT}\right)$. Si $T = 200 \text{ K}$ et $N_R \approx 10^{23}$ sites octaédriques/cm³, il est nécessaire que $N_D \gg 10^{21}$ pièges/cm³.

Les dislocations ne peuvent pas fournir un nombre de pièges aussi grand. Dans le cas le plus favorable ($\rho = 10^8 \text{ cm/cm}^3$; 10 sites possibles par longueur de dislocation, $b = 2,5 \text{ Å}$) elles n'offrent que $4 \cdot 10^{16}$ sites par centimètre cube.

Les impuretés contenues dans le métal pourraient jouer le rôle des pièges, mais il faudrait que leur concentration atomique soit au moins égale à $10^{21}/10^{23}$ soit 10^{-2} (le nombre de sites octaédriques est égal au nombre d'atomes de nickel) ; ceci est impossible puisque la concentration globale en impuretés est de l'ordre de 10^{-4} .

II.6. CONCLUSIONS :

1°) Nous avons calculé le flux instantané d'hydrogène sortant d'un échantillon dont la température varie de façon hyperbolique avec le temps.

2°) L'étude expérimentale des cinétiques de sortie et d'entrée de l'hydrogène dans le nickel confirme le calcul précédent. Le coefficient de diffusion de l'hydrogène est le même, quelle que soit la forme des échantillons (sphères ou cylindres), et la technique utilisée (absorption ou désorption). Nous trouvons [45] :

$$D (\text{cm}^2/\text{seconde}) = 5,4 \cdot 10^{-3} \exp - \left[\frac{0,41 \text{ eV/atome}}{kT} \right]$$

3°) La vitesse des réactions de surface est supérieure à celle du processus de diffusion. Elles ne perturbent donc pas les mesures. Nos résultats sont compatibles avec ceux donnés par SCHERRER [14] déduits de mesures de résistivité, où les surfaces n'interviennent pas (cf. tableau IV).

4•) L'énergie d'activation mesurée $U_m = 0,41 \text{ eV} + 0,03 \text{ eV/atome}$
est l'énergie de migration de l'hydrogène dans le nickel. L'existence de pièges
comme les dislocations ou les impuretés , n'intervient pas dans le do-
maine de température étudié : (500 K à 950 K).

CHAPITRE III

LES ESSAIS DE TRACTION

L'essai de traction est un moyen de mettre en évidence une interaction entre les dislocations, contenues dans un cristal, et des défauts ponctuels en solution. En effet, si cette interaction est notable elle doit perturber le mouvement des dislocations.

Le problème de l'interaction "dislocation défaut ponctuel" se divise en deux selon que les dislocations agissent sur les défauts mobiles ou immobiles. A basse température, lorsque la mobilité des atomes est très faible, l'interaction sera de type dislocation mobile-défauts stationnaires, se traduisant expérimentalement par une discontinuité à la limite élastique. Par contre, pour une température supérieure, lorsque la mobilité des atomes est appréciable devant celle des dislocations, l'interaction est de type dynamique, dans laquelle il faut tenir compte à la fois des mouvements des dislocations et des atomes. Ce mécanisme donne lieu à l'Effet PORTEVIN LE CHATELIER [115] très intimement lié au phénomène de fragilisation au bleu des aciers doux [116], [117].

Ce chapitre sera donc divisé en deux parties : l'une relative à la précipitation de l'hydrogène sur des dislocations mobiles : "vieillissement dynamique" ou effet PORTEVIN LE CHATELIER ; l'autre traitant du problème de la limite élastique, c'est-à-dire de la précipitation d'atomes sur des dislocations stationnaires : "vieillissement statique".

III.1. L'Effet PORTEVIN LE CHATELIER :

Après un court rappel de résultats expérimentaux récents et de leurs traits communs, nous citerons les principaux modèles relatifs à l'effet PORTEVIN. Ensuite nos résultats seront décrits, puis interprétés à l'aide d'un modèle atomique. Une discussion permettra de comparer le système Ni-H à d'autres solutions solides.

III.1.1. Etudes antérieures de l'Effet PORTEVIN LE CHATELIER :

L'Effet PORTEVIN LE CHATELIER se traduit par l'existence d'un écoulement plastique discontinu lors d'un essai de traction. Il est caractérisé [18], [19 à 121], sur une courbe effort déformation, par l'apparition de hachures dans le cas d'une machine "dure" (la relaxation de la contrainte est permise), ou par la formation de paliers lors d'un essai avec une machine "molle", où la relaxation de la contrainte est impossible.

Il a été mis en évidence tout d'abord par LE CHATELIER en 1909 [116] puis dans les alliages à base d'aluminium par PORTEVIN^{et} LE CHATELIER en 1923 [115]. Depuis, des discontinuités sur les courbes de traction, ont été observées sur un grand nombre de corps. Cependant certains matériaux comme le cuivre [122], l'aluminium [123], le niobium, le fer [124], des aciers [125] présentent des instabilités à basse température (4°K). Celles-ci n'ont rien de commun avec l'effet étudié ici, et doivent leurs origines à des transferts de chaleur ou à des maclages.

L'Effet PORTEVIN LE CHATELIER a été examiné dans des solutions solides de substitution comme: Al-Mg [126] à ¹³³Au-Cu [134], Cu-Sn [135]. Dans ce cas, une déformation plastique est nécessaire au déclenchement des discontinuités. La vitesse de diffusion de l'atome en substitution est accélérée par les lacunes créées lors de l'écrouissage préalable [126], [136 à 138]. Un modèle récent trouvé par MERZ [130] et SHERBY [131] rend compte assez bien des résultats expérimentaux. L'Effet PORTEVIN existe aussi dans les solutions solides d'insertion. Il a été très étudié dans les alliages à base de fer contenant du silicium, du carbone ou de l'azote [139 à 141]. Une synthèse des divers résultats expérimentaux est présentée par KEH [142]. La présence du carbone [143] ou d'hydrogène [144], [145], [146], [100] dans le nickel permet l'observation du même phénomène. A l'exception des expériences de NAKADA [143] pour le Ni-C, les instabilités mécaniques apparaissent dès les premiers instants de la déformation. Elles sont la manifestation d'un effet COTTRELL [147] dépendant de la diffusion d'un élément en insertion dans le réseau [148].

III.1.2. Caractéristiques de l'Effet PORTEVIN LE CHATELIER :

Parmi tous les travaux cités dont les résultats sont parfois contradictoires, plusieurs critères semblent être généralement admis :

1. L'apparition de hachures, visibles sur les courbes effort déformation, est due à une ségrégation d'impuretés sur les dislocations, liée aux phénomènes de vieillissement après trempe ou après déformation plastique.

2. Chaque discontinuité (ou palier dans le cas des machines molles)

correspond au déplacement d'une ou plusieurs ondes de déformation plastique. Ces ondes se matérialisent, parfois, sur la surface de l'éprouvette, par des marques rectilignes qui représentent les limites d'une bande de déformation. Les déformations sont donc, hétérogènes dans le corps de l'éprouvette.

3. Les discontinuités apparaissent dans un domaine de sensibilité inverse de la contrainte d'écoulement σ , à la température T et à la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ [149], [142].

$$\frac{d\sigma}{dT} > 0 \quad \text{et} \quad \frac{d\sigma}{d\dot{\epsilon}} < 0$$

4. L'augmentation du durcissement dans le domaine d'apparition des hachures, est dû à un accroissement de la vitesse de multiplication des dislocations [150] résultant du blocage de celles-ci par des atomes "épingleurs" [151]. KEH et LESLIE [152] ont confirmé par microscopie électronique, une augmentation très rapide de la densité des dislocations lors des instabilités mécaniques.

5. Les limites du domaine d'existence de l'effet PORTEVIN, sont très sensibles à la température et à la vitesse de déformation ; à vitesse donnée la "température limite inférieure" varie beaucoup avec la concentration du soluté [142], tandis que la température limite supérieure n'en dépend que peu [153].

III.1.3. Modèles expliquant l'Effet PORTEVIN LE CHATELIER :

Aucun modèle n'est à l'heure actuelle, susceptible d'expliquer parfaitement les cinq points expérimentaux, cités précédemment. Les mécanismes proposés peuvent se classer en deux catégories : les modèles rhéologiques développés par LEMPRIERE [154] et SLEESWYK [155] les modèles atomiques basés sur les travaux de JOHNSTON et GILMAN [156] de HAHN [157] et de COTTRELL [158]. Les premiers s'appuient sur le fait expérimental certain (sans toutefois l'expliquer) [159], [142], [149] que tout accroissement de la vitesse de déformation, produit un abaissement de la contrainte d'écoulement, dans le domaine où l'Effet PORTEVIN LE CHATELIER existe. Ils ont l'inconvénient de ne tenir aucun compte des processus atomiques, qui, pourtant, jouent un rôle déterminant. Les modèles atomiques sont plus satisfaisants ; l'analyse de JOHNSTON et GILMAN [156] proposée pour la limite élastique des cristaux (fer carbone, HAHN [157]) explique chaque chute brutale de la contrainte [144], [131], [126]. Dans les deux cas, les processus élémentaires sont analogues, puisqu'il se produit des bandes de déformation. L'Effet PORTEVIN peut se décomposer schématiquement en trois stades :

1. Une période "d'incubation" où quelques sources actives forment

des empilements de dislocations sur les joints, créant localement une augmentation de contraintes. La densité des dislocations mobiles est faible, puisqu'elles sont presque toutes "épinglées" par des atomes d'impuretés.

2. Un arrachement des dislocations de leurs nuages d'impuretés, lorsque localement, la concentration des contraintes est suffisante, pour que la vitesse moyenne des dislocations v_l soit supérieure à la vitesse de migration des atomes d'impuretés. A vitesse de déformation constante $\dot{\epsilon}$, la brusque augmentation de la densité des dislocations mobiles ρ entraîne une diminution de leur vitesse v_l , donc une diminution brutale de la contrainte appliquée σ , qui est accompagnée d'une déformation plastique $\Delta \epsilon$, puisque $\dot{\epsilon} = \rho b v_l$ et que $v_l = c \frac{b}{\rho}$ (d'après [160]) (b = vecteur de BURGERS). La déformation $\Delta \epsilon$ correspond à la propagation d'une bande de déformation [121] dans quelques grains seulement, puisqu'il y a relaxation de la contrainte (dans le cas d'une machine dure $\Delta \epsilon \approx 0,1\%$; cf. courbes 18 et 21).

3. Pendant la relaxation de la contrainte, c'est-à-dire la propagation de la bande de déformation, il se produit une ségrégation des atomes d'impuretés vers les dislocations neuves ^{non bloquées} / D'où le nom de "vieillissement dynamique". Il est à remarquer que, dans nos expériences, il existe une bonne continuité entre les temps de vieillissement "dynamiques" et "statiques" (fig. 20, 27, 28, limite élastique). Cette notion d'arrachement et de repiégeage entre les atomes d'impuretés et les dislocations, a été soulignée récemment par HIRTH [151], [153]. Ils sont contrôlés par la diffusion des impuretés, dans le voisinage des dislocations (COTTRELL [161]).

III.1.4. Résultats expérimentaux :

Nous avons utilisé une concentration en hydrogène de $405 \cdot 10^{-6}$ (atomique).

III.1.4.1. Le phénomène PORTEVIN LE CHATELIER est lié à la présence d'hydrogène : une éprouvette chargée en hydrogène, et déformée à la vitesse $3,33 \times 10^{-4}$ cm/seconde, à 193 K donne lieu au phénomène PORTEVIN LE CHATELIER ; tandis qu'une éprouvette identique sans hydrogène, déformée dans les mêmes conditions, donne une courbe de traction sans discontinuité. Les hachures apparaissent dès les premiers instants de la déformation plastique ce qui est en accord avec les résultats de BONIZEWSKI [100] et BLAKEMORE [144]. Le système nickel hydrogène se comporte comme les solutions solides d'insertion (fig. 17). D'autre part, un échantillon présentant le phénomène PORTEVIN LE CHATELIER (figure 18 A) a été déformé de 4 %, puis dégazé à 473 K sous vide pendant 6

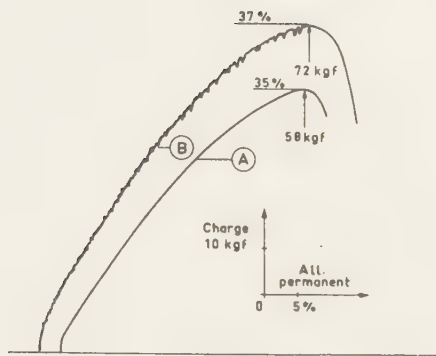


Figure 17

EFFET PORTEVIN LE CHATELIER DU AL'HYDROGENE

A = sans hydrogène B = avec hydrogène ($405 \cdot 10^{-6}$) température 193 K
Vitesse de déformation = $4,76 \cdot 10^{-4}$ (s $^{-1}$)

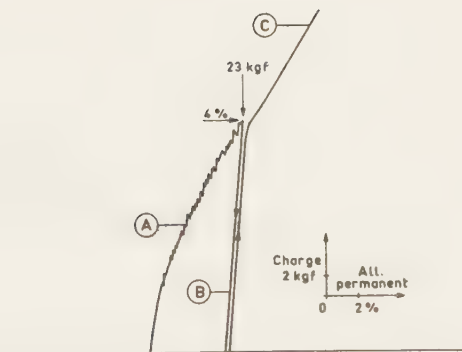


Figure 18

DISPARITION DES DISCONTINUITES APRES DEGAZAGE DE L'EPROUVETTE
A. Apparition de l'Effet PORTEVIN B. Dégazage sous vide : 6 h à 473 K
C. Disparition des hachures après le traitement thermique.
Température 193 K - Vitesse de déformation : $4,76 \cdot 10^{-4}$ (s $^{-1}$)

heures. Ce temps est suffisant [45] pour éliminer l'hydrogène contenu dans l'éprouvette. Après avoir repris l'essai de traction, nous constatons la disparition des hachures (fig. 18 C).

III.1.4.2. Etude du domaine d'existence du phénomène PORTEVIN LE CHATELIER : pour une vitesse de déformation donnée $\dot{\epsilon}$, l'Effet PORTEVIN n'existe que dans un domaine de températures défini par une limite supérieure, T_S et une limite inférieure T_I .

Si $T > T_S$, aucune différence n'est visible entre les courbes obtenues avec des éprouvettes hydrogénées ou non. La limite T_S est définie comme la température à laquelle les discontinuités sont visibles, pour des déformations inférieures à 4 %, et inexistantes pour toute valeur supérieure. Ce choix est purement conventionnel ; mais le travail de KEH [142] montre qu'il a peu d'influence, sur les valeurs des énergies d'activation calculées par la suite.

La fig. 19 représente l'aspect d'une courbe de traction, pour $T = T_S$.

Le tableau V indique les valeurs de T_S pour chaque vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$. Lorsque cette dernière devient trop élevée, T_S reste invariante, et voisine de 248 K. Le tableau V montre que T_S est obtenue avec peu de précision. Un effet similaire a été observé récemment par LATANISION [146, 162] dans des monocristaux de nickel hydrogéné.

Si $T_S < T < T_I$, les hachures s'étendent du côté des fortes déformations, au fur et à mesure que la température de l'essai diminue. Sur la figure 17, celle-ci est suffisamment basse, pour que l'effet PORTEVIN soit visible sur toute la courbe. Le durcissement est plus grand pour la courbe B, que pour la courbe A, à cause de la multiplication plus importante des dislocations lorsque l'effet PORTEVIN existe [151, 144, 150]. Si la température est voisine de T_I , les instabilités disparaissent au début de l'essai, pour ne subsister qu'aux fortes déformations. Le début des hachures apparaît à des déformations d'autant plus grandes que la température de l'essai est plus basse (cf. fig. 20).

Lorsque $T \approx T_I$: les discontinuités, observées seulement aux fortes déformations (quelques % avant la rupture), cessent. La figure 20 montre la disparition de l'effet ^{PORTEVIN} Pour chaque vitesse $\dot{\epsilon}$, la température T_I est mesurée à $\pm 1,5^\circ$ K près (cf. tableau V). Enfin lorsque $T < T_I$, les courbes redeviennent "lisses" même en présence d'hydrogène.

Remarques : nous avons observé, mais non d'une manière systématique, une légère discontinuité à la limite élastique (figure 21), lorsque les échantillons

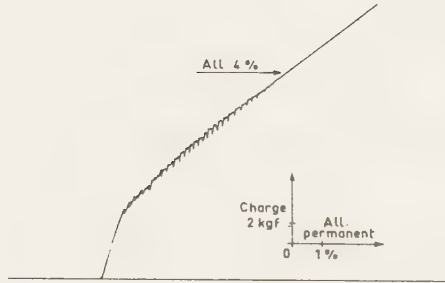


Figure 19 EFFET PORTEVIN LE CHATELIER AU VOISINAGE DE LA TEMPERATURE
 LIMITE SUPERIEURE T_S
 Vitesse de déformation : $4,76 \cdot 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ - Température 231 K

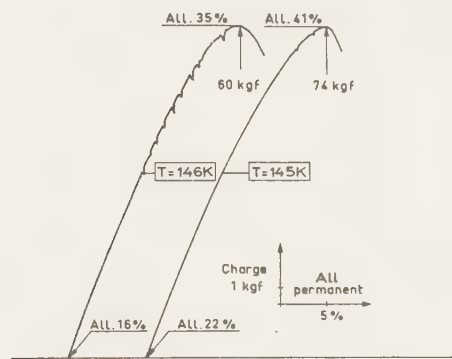


Figure 20 EFFET PORTEVIN LE CHATELIER AU VOISINAGE DE LA TEMPERATURE
 LIMITE INFERIEURE T_I
 Vitesse de déformation : $2,39 \cdot 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$

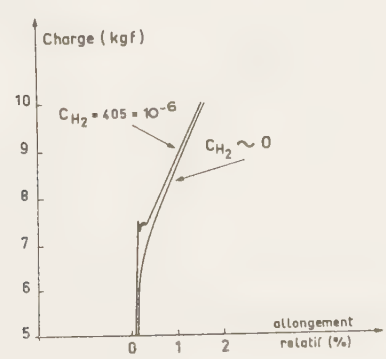


Figure 21 DISCONTINUITE A LA LIMITE ELASTIQUE DUE A L'HYDROGENE
 Température 120 K. Vitesse de déformation : $3,33 \cdot 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$

contiennent de l'hydrogène. BONISKEWSKI [100] a obtenu le même phénomène, avec du nickel chargé en hydrogène, par voie cathodique, à des concentrations atomiques très élevées ($2000 \cdot 10^{-6}$). Il en est de même pour WINDLE [163] sur des monocristaux, à 77 K.

TABEAU V : DOMAINE D'EXISTENCE DE L'EFFET PORTEVIN LE CHATELIER

Vitesse de déformation (s ⁻¹)	Limite supérieure T _S (K)	Limite inférieure T _I (K)
1,185 10 ⁻²	243	177
4,76 10 ⁻³	248	167
2,39 10 ⁻³	251	163
1,185 10 ⁻³	246	156
4,76 10 ⁻⁴	232	150
2,39 10 ⁻⁴	225	145
1,185 10 ⁻⁴	222	139

III.1.5. Interprétation des résultats :

Le premier modèle décrivant quantitativement la diffusion d'impuretés vers des dislocations mobiles, a été établi par COTTRELL en 1953 [147]. FRIEDEL [138] l'a modifié par la suite. Il ressort de cette analyse que trois conditions sont nécessaires pour obtenir l'effet PORTEVIN LE CHATELIER.

III.1.5.1. La température de l'essai doit être assez basse, pour que les "nuages" d'hydrogène saturant les dislocations. S'il existe une interaction entre les atomes d'hydrogène et les dislocations, l'énergie d'interaction W entre ces deux défauts est de la forme :

$$W = W_m \left(\frac{b}{r} \right)^n$$

n : réel positif

r : distance de l'atome d'hydrogène à la dislocation

W_m : énergie maximale obtenue pour $r \simeq b$

L'hydrogène dont la concentration est C_R⁺ dans le réseau, se rassemble autour des dislocations sous forme de "nuages" de concentration C_D⁺. Si les

atomes d'hydrogène n'interagissent pas entre eux et si $C_R^+ \ll 1$, nous avons :

$$\frac{1}{C_R^+} - \frac{C_D^+}{1 - C_D^+} = \exp \frac{|W_m|}{kT}$$

Pour une température inférieure à T_1 , température de saturation, C_D^+ est indépendant de la température. La loi exprimée ci-dessus, n'est plus vérifiée et $C_D^+ = 0,5$ quelle que soit T [164].

Expérimentalement, nous avons vu que l'effet PORTEVIN diminue en amplitude si la température, s'élève de 222 K à 248 K. Il devient inexistant si $T > 248$ K, quelle que soit la vitesse de traction $\dot{\epsilon}$. Une température voisine de 248 K correspond à la température de saturation T_1 , où $C_D^+ = 0,5$. L'effet PORTEVIN n'existe plus au-dessus de 248 K, puisque la concentration des nuages devient trop faible. Il est possible d'admettre que la saturation n'est pas totale ($C_D^+ < 0,5$) à 248 K, et que malgré tout, l'ancrage "dislocations-impuretés" est encore efficace, donc que le phénomène PORTEVIN est possible. Cette restriction ne permet d'évaluer qu'une borne supérieure de W_m : $|W_m| \leq kT \log 1/C_R^*$. Pour $T = 248$ K, $C_R^* = 4 \cdot 10^{-4}$, nous trouvons :

$$W_m \leq 0,16 \text{ eV}$$

Nous avons négligé la quantité d'hydrogène ségrégué sur les dislocations. Dans les conditions les plus défavorables, ($C_D^* = 0,5$; $\rho = 10^{10} \text{ cm/cm}^3$; 10 atomes d'hydrogène par longueur "b" de dislocation), il existe par centimètre cube de métal, $4 \cdot 10^{18}$ atomes d'hydrogène sur les dislocations, pour $4 \cdot 10^{19}$ atomes au total.

Une énergie d'interaction W_m de 0,16 eV est en accord avec les travaux de J.S. BLAKEMORE [144] qui trouve 0,14 eV, en étudiant la variation de la température limite supérieure de l'effet PORTEVIN, avec la concentration en hydrogène. WINDLE [163] observe dans des monocristaux de nickel la disparition des hachures lorsque la température est supérieure à 273 K. Il l'attribue à un début d'évaporation des "nuages" d'hydrogène, ce qui correspond à $W_m \simeq 0,18 \text{ eV}$. BONISZEWSKI [100] et NECHAY [165] estiment respectivement à 0,08 eV et 0,07 eV cette énergie d'interaction.

En conclusion : une grande dispersion existe sur la détermination de l'énergie d'interaction W_m ; une valeur voisine 0,16 eV est une limite supérieure acceptable.

III.1.5.2. La deuxième condition consiste à écrire que les nuages ne doivent pas diffuser trop rapidement, afin que les dislocations puissent s'en échapper (existence de la limite supérieure T_S).

D'après le calcul de l'Annexe III, sous l'action de la contrainte σ , l'échappement des dislocations hors de leurs nuages s'écrit :

$$\dot{\epsilon} \gg \frac{\rho \sigma b^3}{k T} \left(\nu_D b^3 \exp - \frac{U_S}{k T} \right) \quad (8)$$

avec $U_S = U + |W_m|$ (migration + interaction)

Cette inégalité explique la température limite supérieure T_S , au-dessous de laquelle l'effet PORTEVIN existe ($\dot{\epsilon}$ étant donné). Elle permet de comprendre, aussi, pourquoi les discontinuités disparaissent au cours de l'essai de traction, exécuté dans les conditions de la figure 19, par exemple (c'est-à-dire au voisinage de T_S). En effet, si (8) est observée pour les faibles valeurs de la déformation, elle ne l'est plus lorsque l'écrouissage augmente puisque σ et ρ croissent. Dès que (8) n'est plus vérifiée, les dislocations ne peuvent plus s'échapper de leurs nuages et l'effet PORTEVIN disparaît.

Il est possible d'évaluer l'ordre de grandeur de la densité ρ de dislocations au moment où les hachures disparaissent ; c'est-à-dire pour une déformation de 4% et lorsque $T = T_S$. Nous trouvons $\rho = 210^8/\text{cm}^2$ ce qui est raisonnable ;
($b = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$; $\nu_D = 10^{13} \text{ s}^{-1}$; $T_S = 232 \text{ K}$; $\dot{\epsilon} = 4,76 \cdot 10^{-4}$; $\sigma = 1,3 \cdot 10^{-3} \mu$; $U_S = 0,41 \text{ eV}$.)

La variation de "Log T_S " en fonction de $1/T_S$ est une droite, de pente proportionnelle à U_S . La figure 23 confirme ce point. Nous trouvons $U_S = 0,41 \pm 0,04 \text{ eV}$.

III.1.5.3. La dernière condition nécessaire à l'existence de l'effet PORTEVIN LE CHATELIER explique la limite inférieure de la température : T_L , au-dessous de laquelle l'effet disparaît (à vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ donnée). Elle traduit le fait qu'après "échappement", l'hydrogène doit recapturer les dislocations : l'éprouvette doit avoir le temps de "vieillir" pendant la propagation de la déformation ($\Delta \epsilon$) liée à l'abaissement brutal de la contrainte. Nous avons affaire ici à un problème de vieillissement.

Dans une solution solide homogène de concentration C_R , à l'instant $t = 0$, une dislocation exerce sur chaque atome d'impuretés une force $\vec{F} = - \overrightarrow{\text{grad } W}$. L'équation de la diffusion de ces atomes vers les dislocations, comporte deux termes : le premier est dû à l'effet de la force $\vec{F}$, et le deuxième provient de la diffusion dans le gradient de concentration C_R qui se crée au cours du temps.

$$\frac{\partial C_R}{\partial t} = D \nabla^2 C_R + \frac{\vec{\nabla} \cdot C_R \vec{\nabla} W}{k T} \quad (8 \text{ bis})$$

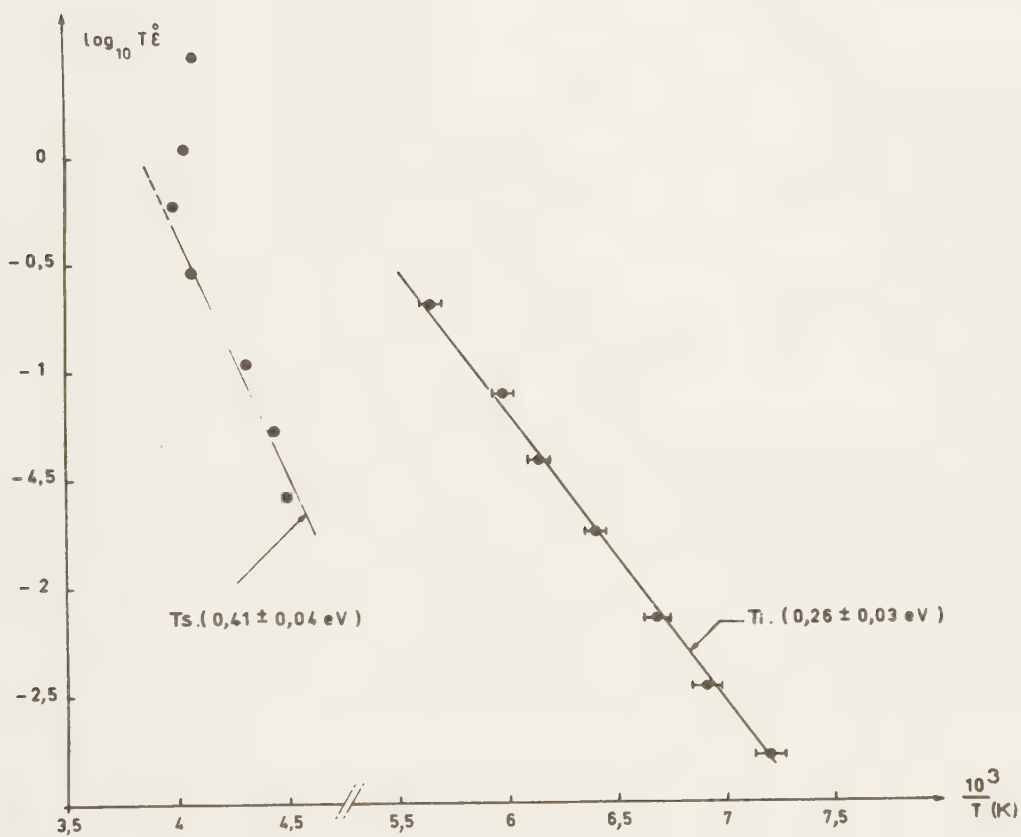


Figure 23

VARIATION DES TEMPERATURES LIMITES (SUPERIEURE T_S ET INFERIEURE T_I) d'existence de l'Effet PORTEVIN, en fonction de la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ (s^{-1})

La solution de cette équation a été donnée par COTTRELL [12] pour des temps courts (cf. Annexe IV). Elle est de la forme [138] :

$$t = \left(\frac{C_D^*}{\pi C_R^*} \right)^{\frac{n+2}{2}} \frac{kT b^2}{n(n+2) D |W_m|} \quad (9)$$

t : temps de précipitation.

C_D^* et C_R^* sont les concentrations atomiques en hydrogène sur les dislocations et loin de celles-ci.

n : entier positif.

BULLOUGH et NEWMANN [166], [167] ont intégré l'équation différentielle précédente en prenant des conditions aux limites diverses (cf. Annexe IV). Ils ont montré que pour des temps courts, la solution générale converge vers une loi analogue à celle de COTTRELL. Etant donné l'importance de l'équation (9), dans la suite de cet exposé, l'Annexe IV fait une synthèse des modèles qui existent, et indique les conditions de validité (9).

La condition de vieillissement pendant la déformation plastique $\Delta \epsilon$, accompagnant la relaxation de la contrainte σ se calcule à partir de (9)

(cf. Annexe V) :

$$\dot{\epsilon} \leq \Delta \epsilon \frac{n(n+2) |W_m|}{kT b^2} \left(\frac{\pi C_R^*}{0,5} \right)^{\frac{n+2}{2}} D \quad (10)$$

$$D = D_0 \exp - \frac{U}{kT}$$

$\Delta \epsilon$: déformation plastique accompagnant la relaxation de la contrainte ; elle est de l'ordre de 10^{-3} (cf. figure 20).

U : énergie de migration de l'hydrogène au-dessous de 300 K.

b : vecteur de BURGERS.

$\dot{\epsilon}$: vitesse de déformation.

W_m : énergie maximale d'interaction "hydrogène-dislocation".

Le signe "égal" détermine la température limite inférieure T_I , pour la vitesse $\dot{\epsilon}$ considérée.

Le "Log T_I " est une fonction linéaire de "1/T". La pente de cette droite (figure 23) permet d'évaluer l'énergie d'activation apparente U_I de l'effet PORTEVIN qui est l'énergie de migration de l'hydrogène ; U. Nous trouvons :

$U_I = U = 0,26 \pm 0,03$ eV, ce qui est faible par rapport à l'énergie $U_m = 0,41$ eV pour la diffusion à haute température (cf. tableau IV). MARCHAND [41] est le seul à avoir trouvé deux énergies de migration pour les protons : 0,23 et 0,39 eV.

La figure 20 montre que les discontinuités n'existent seulement qu'aux fortes déformations. CAISSO [126] a mis en évidence un accroissement de $\Delta \epsilon$ ou de t_0 (la déformation $\Delta \epsilon$ se produit pendant le temps $t_0 = \Delta \epsilon / \dot{\epsilon}$), au fur et à mesure que l'on se déplace vers les fortes déformations, sur une courbe de traction donnée. Au début de l'essai de traction, $\Delta \epsilon$ étant faible, l'inégalité (10) n'est pas vérifiée et la courbe est lisse. Lorsque l'écroutissage est grand, $\Delta \epsilon$ peut être assez élevé pour que (10) soit possible ; les discontinuités apparaissent.

Il existe une continuité parfaite entre le temps de vieillissement dynamique $t_0 \simeq 4$ secondes (cf. figure 20 ; $T = 146$ K ; $\dot{\epsilon} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), et les temps de précipitation (quelques secondes) nécessaires pour faire apparaître une limite élastique supérieure (vieillissement statique), dans les mêmes conditions expérimentales (cf. figures 27 et 28 ; $T = 148$ K ; $\dot{\epsilon} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$).

L'égalité (10) étant satisfaite pour $T = T_I$, nous avons calculé l'ordre de grandeur de D . Nous trouvons : $D = 3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec}$ pour $T = 145$ K, ($n = 1$; $\Delta \epsilon = 10^{-3}$; $|W_m| = 0,15 \text{ eV}$; $\dot{\epsilon} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $T_I = 145$ K ; $C_R^* \simeq 4 \cdot 10^{-4}$; $b = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$.) Le calcul est très approché puisqu'une incertitude règne sur $|W_m|$; cependant cette valeur de $3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ est nettement supérieure à celle extrapolée à partir des mesures de diffusion à haute température (tableau IV), où $D \simeq 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour $T = 145$ K. Le mécanisme de diffusion de l'hydrogène dans le nickel serait donc différent à haute et à basse température.

III.1.6. Discussion des résultats :

Le modèle proposé par FRIEDEL s'applique bien dans le cas du nickel hydrogéné ; cependant un problème se pose au niveau de l'interprétation des énergies d'activation.

Solutions solides à base de Fer (C ou N₂) : l'examen du tableau VI montre que pour les solutions solides de carbone ou d'azote dans le fer ou la martensite :

1. L'énergie U_I (limite inférieure) est très voisine de l'énergie de migration en volume U de l'impureté :

$$U_I = U$$

2. La différence entre $U_S - U_I$ est du même ordre de grandeur que l'énergie d'interaction $|W_m|$ "dislocation-impureté". Par exemple, BESHES [172] obtient par des mesures de vieillissement (indépendantes de l'effet PORTEVIN), $|W_m| = 0,47 \text{ eV}$, tandis que les résultats de KEH donnent une différence " $U_S - U_I$ " comprise entre 0,46 et 0,5 eV.

D'autre part, l'énergie d'activation du pic de KOSTER [168], [169] est égale à U_S , qui d'après la théorie de SCHOECK [170] est la somme de $U + |W_m|$ (migra-

tion + interaction). Ce pic est visible seulement après un écrouissage ; il est dû à un dragage des impuretés par les dislocations ; cet effet d'anélasticité et le phénomène PORTEVIN LE CHATELIER sont la manifestation du même processus physique.

Puisque $U = U_I$, nous pouvons écrire :

$$U_S = U + W_m$$

Nature de la solution solide	Energie d'activation pour la diffusion (en volume) U (ev)	Limite inférieure (Effet PORTEVIN) U_I (ev)	Limite supérieure (Effet PORTEVIN) U_S (ev)	$U_S - U_I$ (ev)	Energie d'interaction W_{in} (ev)	Auteurs (Effet PORTEVIN)
Fe Ni - C (Ni 23 %)	0,95 [171]	0,95	1,15	0,2		TAMURA [140]
Fe N ₂	0,80 [172]	0,83 à 0,87 0,8 0,9	1,33 * 1,5 1,6	0,46 - 0,5 0,7 0,7	0,5 [173] 0,8 [174]	KEH [142] MANJOINE [175] KIONSHITA [176]
Ni H	0,41 [178]	— 0,59 0,26	0,36 0,71 0,41	— 0,12 0,15	0,08 [100] 0,14 [144] 0,16 [178]	BONISZEWSKI [100] BLAKEMORE [144] COMBETTE [178]
Ni C	1,4 [179]	0,64 ± 0,08	1,1 ± 0,2	0,5	0,45 [180]	NAKADA [143]

TABLEAU VI

Energies d'activation pour l'apparition et la disparition de l'Effet PORTEVIN LE CHATELIER.

* L'énergie d'activation pour le pic de SCHOECK dans le Fe (C - N) est de 1,3 à 1,6 eV [173] et [177]

Solutions solides à base de nickel (H_2 ou C) : celles-ci diffèrent des alliages à base de fer par le fait que l'énergie de migration U de l'impureté est plutôt voisine de U_S que de U_I (cf. tableau VI). Cette anomalie n'est pas expliquée, et par analogie avec les systèmes Fe (C ou N), nous sommes conduits aux conclusions suivantes :

1. $U_I = 0,26$ eV représente l'énergie de migration en volume de l'hydrogène à basse température (130 K) elle diffère des 0,41 eV, trouvés à haute température (500 à 900 K). Le mécanisme de diffusion serait différent suivant la température considérée.

2. $U_S = U_I + |W_m| = 0,41$ eV. L'énergie d'interaction "dislocation hydrogène" est donc égale à 0,15 eV, ce qui confirme les mesures relatives à la disparition de l'effet PORTEVIN à haute température, par suite de "l'évaporation" des "nuages de COTTRELL" ($W_m \leq 0,16$ eV). BLAKEMORE [144] trouve pour U_S et U_I des valeurs supérieures aux nôtres, dont la différence W_m vaut 0,12 eV (cf. tableau VI). La différence $U_S - U_I$ semble être une valeur intrinsèque, indépendante des conditions expérimentales. BONISZEWSKI [100] obtient lui aussi pour U_S une énergie voisine de celle de la migration de l'hydrogène à haute température.

L'explication de NAKADA pour les alliages Ni C : NAKADA et KEH [143] ont montré que le carbone dans le nickel donne naissance à l'effet PORTEVIN dont l'énergie $U_I = 0,64$ eV (limite inférieure) est très inférieure à l'énergie de migration en volume du carbone $U = 1,4$ eV [183], [184] (cf. tableau VI). Ils supposent que le mouvement des dislocations se fait par l'intermédiaire de décrochements. Lorsque le cœur des dislocations est saturé en atomes de soluté, le mouvement des décrochements est contrôlé par la diffusion du soluté dans le cœur. D'après HIRTH [181] l'énergie d'activation du soluté le long des dislocations vaut la moitié de celle de la diffusion en volume ; pour NiC elle serait de $1,4/2$, valeur proche de U_I (0,64 eV).

Une telle explication semble difficile puisque des mesures de vieillissements statiques (limite élastique) donnent encore la même énergie d'activation de 0,64 eV [182]. Dans de telles expériences, si des lois en $t^{2/3}$ (loi de COTTRELL) sont suivies aux temps (t) courts, c'est que l'on a affaire à ^{une} migration en volume dans le champ de force des dislocations.

D'autre part, le raisonnement de NAKADA est en désaccord avec le modèle de FRIEDEL [139] qui suppose une diffusion en volume et non ^{dans} le cœur des dislocations. Ce modèle est pourtant bien vérifié expérimentalement, par le système

NiC, puisque les variations de $\dot{\epsilon}$ avec la température T_I et la concentration C_R^+ , suivent bien l'équation (10). Celle-ci prédit une fonction $C_R^{+1,5}$, alors que NAKADA^[143] trouve une loi en $C_R^{+1,46}$. Enfin le modèle utilisé ici, est aussi confirmé par les expériences de BLAKEMORE^[144] (système Ni H), qui montrent que pour une vitesse $\dot{\epsilon}$ constante, la limite supérieure T_S est indépendante de C_R^+ (cf. équation (8)), tandis que la limite inférieure T_I varie avec C_R^+ . Il en est de même pour les alliages Ni C^[143].

III.1.7. Conclusions :

1. L'Effet PORTEVIN LE CHATELIER vérifie bien le modèle proposé par FRIEDEL. Nous trouvons deux énergies d'activation distinctes, lors de l'apparition ou de la disparition du phénomène PORTEVIN.

2. A basse température (150 K), l'énergie d'activation U_I vaut 0,26 eV $\pm$ 0,03 eV. Elle diffère de l'énergie de migration U_m (0,41 eV) de l'hydrogène pour des températures plus élevées (500 - 900 K). Cette anomalie est aussi observée dans le système NiC. D'après le modèle utilisé, et certaines constatations expérimentales (cf. tableau VI), U_I est une énergie de migration en volume.

3. La disparition de l'effet PORTEVIN aux alentours de 230 K, correspond à une énergie d'activation $U_S = 0,41 \text{ eV} \pm 0,04 \text{ eV}$ qui est la somme de U_I et de l'énergie d'interaction $|W_m^V|$ "dislocation hydrogène". $W_m = 0,15 \text{ eV}$. Cette valeur est en accord avec la limite supérieure de 0,16 eV, due à l'évaporation des nuages vers 250 K.

III.2. LIMITE ELASTIQUE :

III.2.1. Généralités :

Il a été vu précédemment, qu'une interaction notable existe entre les dislocations et l'hydrogène ; celui-ci se rassemble sur les dislocations pour former des "nuages". Pour des températures supérieures à T_I , la vitesse de migration des protons est au moins égal à la vitesse moyenne des dislocations. Les "nuages" d'impuretés accompagnent ^{donc} les dislocations dans leurs mouvements, ce qui se caractérise par l'effet PORTEVIN LE CHATELIER. Nous nous intéressons, ici, à la discontinuité à la limite élastique, obtenue après une déformation plastique (à température inférieure à T_I), et après un recuit à une température suffisante pour que la migration de l'hydrogène soit possible. Il est nécessaire d'écrouir le métal à une température basse (inférieure à T_I) pour créer des dislocations "fraîches", libérées de leurs atmosphères d'hydrogène, et éviter ainsi tout repiégeage pendant la déformation. Pendant le recuit, l'hydrogène migre vers ces dislocations "fraîches",

pour les "épingler" et créer un crochet de traction d'amplitude $\Delta\sigma$. Il s'agit donc d'un problème de "vieillissement" qui permet de préciser l'énergie de migration de l'hydrogène, et de la comparer aux 0,26 eV trouvés précédemment (cette énergie est anormalement basse).

Ces expériences sont analogues à celles de RODGERS et ADAIR [185 à 188] sur l'hydrogène dans le fer, de BIRNBAUM et GOBIN sur le cuivre [189], [190] et l'aluminium [191] de SZKOPIAK [192] sur le niobium. Elles conduisent à des valeurs raisonnables pour l'énergie de diffusion des interstitiels.

III.2.2. Résultats expérimentaux :

A l'exception d'une série d'essais où la teneur en hydrogène est le paramètre étudié, cette concentration sera constante et égale à $405 \cdot 10^{-6}$ (atomiques). D'autre part, chaque éprouvette n'est utilisée que pour une seule détermination expérimentale, afin que le vieillissement étudié ne soit pas perturbé par un vieillissement antérieur.

Soit un essai de traction effectué à la température $T < T_i$, à la vitesse $\dot{\epsilon}$. L'essai est arrêté pour une contrainte σ_1 , après une déformation nominale $\epsilon_p = \Delta l / l_0$ (Δl : allongement de l'éprouvette pour σ_1 ; l_0 : longueur initiale de l'éprouvette). Puis un "vieillissement" de l'éprouvette est opéré à la même température T , pendant un temps t , sous une contrainte σ_0 . Enfin, si l'essai est repris à la vitesse $\dot{\epsilon}$ et toujours à la température T , il apparaît, lorsque l'éprouvette contient de l'hydrogène, une discontinuité ΔP sur la courbe de la charge en fonction de l'allongement. La figure 24 A représente une variation de charge de 1,600 Kgf directement enregistrée. Celle-ci est mesurable aisément, puisque la pleine échelle de l'enregistreur correspond à une charge de 10 Kgf.

La figure 24 B montre la variation de la contrainte appliquée σ en fonction, d'une part, de l'allongement de l'éprouvette et, d'autre part, de la position de la traverse mobile. Les enregistrements ayant été faits sans extensomètre, c'est la position de la traverse mobile que nous repérons et non l'allongement réel de l'éprouvette. Comme le fait remarquer PETILLOT [193] la définition de la discontinuité $\Delta\sigma$ est très variable suivant les auteurs. Pour certains [194], [195] $\Delta\sigma = \sigma_4 - \sigma_1$ pour d'autres [196 à 198] $\Delta\sigma = \sigma_4 - \sigma_2$. Nous avons appelé $\Delta\sigma$ la quantité $\sigma_4 - \sigma_3$, convention utilisée par HAASEN, KELLY et PETILLOT [193], [199] étant la contrainte obtenue en extrapolant la courbe contrainte-allongement comme l'indique la figure 24 B.

Cette définition de $\Delta\sigma$ présente l'avantage de négliger l'effet de relaxation accompagnant le vieillissement de l'éprouvette. En effet, pendant le vieillissement, l'éprouvette s'allonge de Δ (fig. 24 B), quantité qui ne peut pas être mesurée, puisque seule la position de la traverse mobile est enregistrée. Le saut total de la

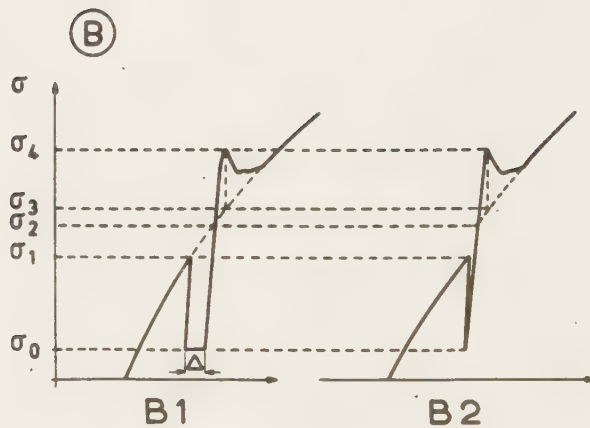
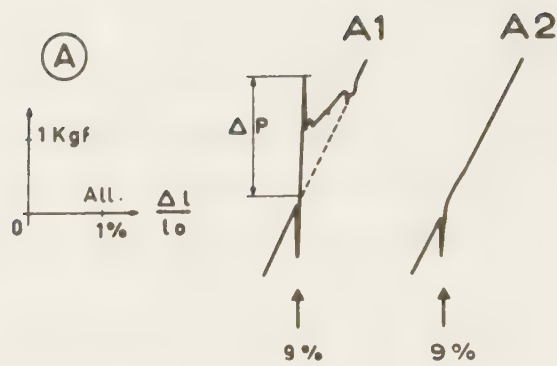


Figure 24 DISCONTINUITÉ OBSERVÉE APRÈS "VIEILLISSEMENT"

A. Courbes expérimentales après une déformation plastique de 9 %.

A.1. Avec hydrogène

A.2. Sans hydrogène

B. Définition des diverses contraintes utilisées dans le texte

B.1. Contrainte en fonction de l'allongement de l'éprouvette

B.2. Contrainte en fonction de la position de la traverse mobile
(le déplacement de la traverse mobile n'est pas enregistré pendant le vieillissement)

$T = 138 \text{ K}$; $\epsilon_p = 9 \%$; $\dot{\epsilon} = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$; temps de vieillissement 20 minutes ; taux de décharge négligeable ; concentration en hydrogène $405 \cdot 10^{-6}$ (atomique)

contrainte est donc fonction de Δ , qui dépend lui-même de la température T , du temps t et de la contrainte de vieillissement σ_0 . La relaxation caractérisée par Δ est surtout visible lors des essais à 120 K, où la contrainte σ_2 est plus élevée que σ_1 .

Nous avons étudié l'influence des paramètres suivants sur la discontinuité $\Delta\sigma$ de la contrainte :

- la déformation plastique précédent le vieillissement : ϵ_p .
- la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$.
- le temps de vieillissement t .
- la température de vieillissement T .
- la quantité C_R^* d'hydrogène introduite dans l'éprouvette.
- la contrainte σ_0 sous laquelle se fait le vieillissement.

Influence de l'écrouissage ϵ_p précédent le vieillissement : "L'effet $\Delta\sigma$ " est une fonction croissante de la déformation plastique ϵ_p , précédent le vieillissement, comme le montre la figure 25. Au-delà de 10 % d'écrouissage, $\Delta\sigma$ (discontinuité de la charge) varie peu, tandis que $\Delta\sigma$ (discontinuité de la contrainte) augmente encore avec ϵ_p , à cause de la diminution de la section de l'éprouvette. Un effet de saturation semble donc exister au-delà de 10 %. Par la suite, ϵ_p sera pris égal à 9 ou 15 %, de façon à étudier ce qui se passe de part et d'autre de la limite de saturation.

Influence de la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$:

Une éprouvette chargée en hydrogène est déformée à la vitesse de $3,33 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à la température de 138 K. Lorsque l'écrouissage de 10 % est atteint, l'essai de traction est interrompu pendant 2 minutes ; la température est maintenue constante. Enfin la déformation est reprise à une vitesse $\dot{\epsilon}$ variable suivant l'éprouvette considérée. La figure 26 montre que $\Delta\sigma$ est proportionnel à $\log_{10} \dot{\epsilon}$.

Influence du temps et de la température de vieillissement :

"L'effet $\Delta\sigma$ " croît avec le temps de vieillissement t et d'autant plus rapidement que la température T de l'essai est élevée. Aux temps assez longs, une saturation apparaît. Les figures 27 et 28 indiquent, à différentes températures, une variation linéaire du $\log_{10} \Delta\sigma$ en fonction du $\log_{10} t$, pour des écrouissages préalables de 9 et 15 % respectivement. Ceci n'est valable que pour des temps petits par rapport au temps de saturation. La pente des droites, calculée par la méthode des moindres carrés est comprise entre 0,60 et 0,69, voisine de $2/3$. Nous vérifions donc des lois du type COTTRELL en $t^{2/3}$ (cf. Annexe 4).

Remarque : il existe une continuité parfaite entre les temps de vieillissements des figures 27 et 28 et le temps t_0 de la relaxation de la contrainte pour l'effet PORTEVIN (conditions de la figure 20). Ceci est en faveur du modèle proposé par FRIEDEL pour expliquer l'effet PORTEVIN à basse température ("vieillissement dynamique").

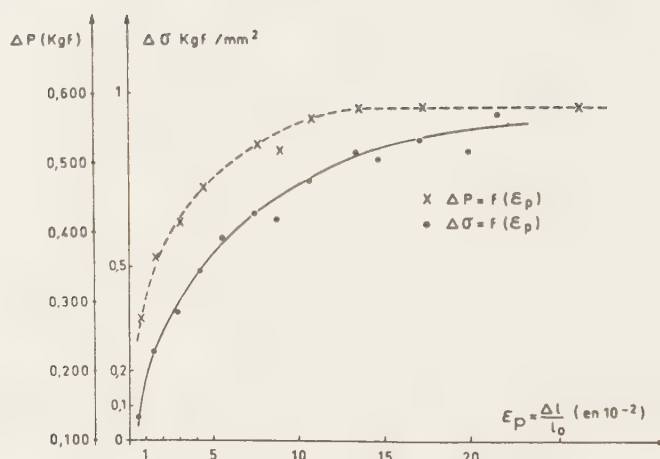


Figure 25

VARIATION DE $\Delta\sigma$ EN FONCTION DE L'ECROUISSAGE PREALABLE AU VIEILLISSEMENT

($\dot{\epsilon} = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$; $T = 148 \text{ K}$; temps de vieillissement : 1 minute ; $C_{H_2}^* = 405 \cdot 10^{-6}$; taux de décharge négligeable)

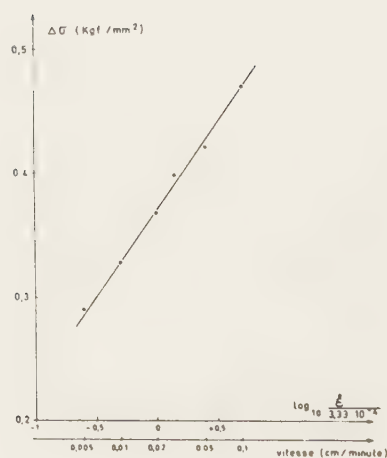


Figure 26

VARIATION DE $\Delta\sigma$ AVEC LA VITESSE DE DEFORMATION

($\dot{\epsilon}_{\text{initiale}} = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$; $T = 138 \text{ K}$; temps de vieillissement : 2 minutes ; $\epsilon_p = 10 \%$; taux de décharge négligeable ; $C_{H_2}^* = 405 \cdot 10^{-6}$)

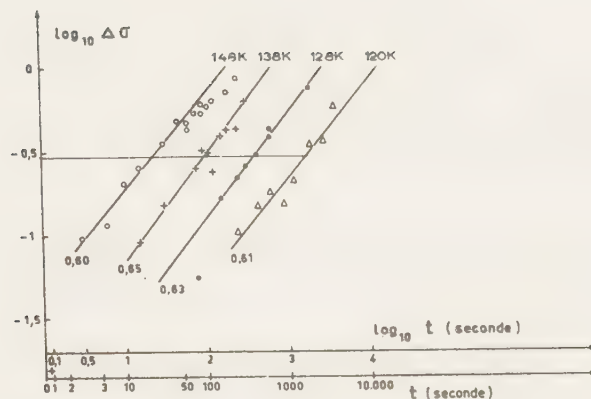


Figure 27 INFLUENCE DU "TEMPS DE VIEILLISSEMENT" t SUR "L'EFFET" " (Ecouissage préalable $\epsilon_p = 9\%$) - $\dot{\epsilon} = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$; $C_{H_2}^* = 405 \cdot 10^{-6}$; taux de décharge négligeable.

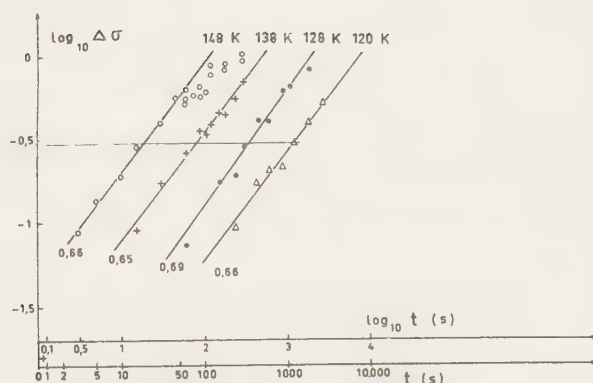


Figure 28 INFLUENCE DU TEMPS DE "VIEILLISSEMENT" t SUR "L'EFFET" " (Ecouissage préalable $\epsilon_p = 15\%$) $\dot{\epsilon} = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$; $C_{H_2}^* = 405 \cdot 10^{-6}$; taux de décharge négligeable.

Influence de la quantité d'hydrogène dissous dans le réseau :

"L'effet $\Delta\sigma$ " est une fonction croissante de la concentration C_R^* d'hydrogène contenu dans l'éprouvette (figure 29). Il semble même que cette fonction soit linéaire (cf. Annexe VII) pour les faibles valeurs de C_R^* comme le prévoit l'équation (12). Une saturation de "l'effet" apparaît pour les fortes concentrations. D'autre part, nous retrouvons les résultats de la figure 25, à savoir qu'à concentration constante, $\Delta\sigma$ est plus élevée lorsque la déformation préalable ϵ_p est grande, mais toutefois inférieure à 10 %.

Influence de la contrainte σ_0 sous laquelle le vieillissement se produit :

Pour des valeurs supérieures à $\sigma_i = 11,5 \text{ Kgf/mm}^2$, " $\Delta\sigma$ " croît rapidement avec σ_0 (figure 30). HUTCHINSON [2007] a observé une variation identique de la limite élastique, après écrouissage et "vieillissement", de polycristaux de Fer (C).

Aux faibles contraintes ($\sigma_0 < \sigma_i$), la limite élastique supérieure σ_4 (cf. figure 24) reste constante : $\sigma_4 = \sigma_4^0 = 14,1 \text{ Kgf/mm}^2$; une force de frottement $\sigma_i = 11,5 \text{ Kgf/mm}^2$, agit sur les dislocations, en sens inverse de la contrainte appliquée. Les dislocations ne commencent à s'incurver que lorsque $\sigma_0 > \sigma_i$; la précipitation de l'hydrogène a lieu, alors, sur des dislocations courbes. Le calcul de l'annexe VI relie les contraintes d'arrachement, dans le cas de dislocations courbes σ_4 , et celui de dislocations quasi-rectilignes :

$$\sigma_4 = \sigma_4^0 + (\sigma_0 - \sigma_i)$$

Cette relation est bien observée dans les travaux d'HUTCHINSON [2007] sur le fer.

Pour le nickel, nous retrouvons la variation linéaire de σ_0 avec σ_4 ; cependant la pente de la droite expérimentale (figure 30) est de 0,1, alors que le calcul donne une valeur proche de l'unité. Ceci signifie que la plupart des dislocations n'ont pas la courbure qu'elles auraient dans le cristal parfait, par suite de leurs interactions.

III.2.3. Interprétation des résultats :

Seuls les paramètres les plus intéressants seront étudiés : vitesse de déformation, temps et température de "vieillissement".

III.2.3.1. La vitesse^{de}/déformation :

La déformation plastique, préalable au "vieillissement" a pour but de créer des dislocations dépourvues d'hydrogène. Celles-ci sont ensuite soumises à une contrainte τ_4 qui les arrachent du "nuage" formé au cours de la précipitation des impuretés. Si le mécanisme de dépiégeage des dislocations est

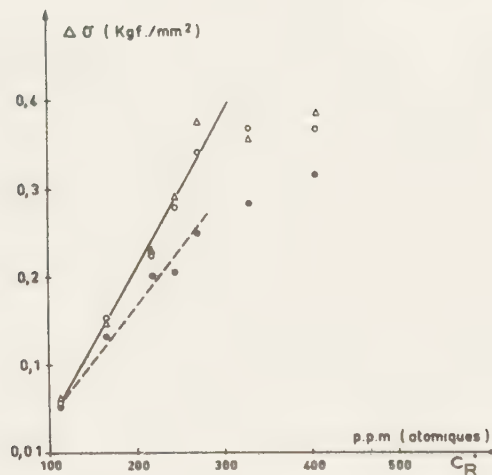


Figure 29 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION D'HYDROGENE C_R^* SUR "L'EFFET $\Delta\sigma$ "
 • $\epsilon_p = 5\%$; O : $\epsilon_p = 9\%$; Δ : $\epsilon_p = 15\%$ ($\dot{\epsilon} = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$) ; $T = 138 \text{ K}$; temps de vieillissement : 2 minutes ; taux de décharge négligeable.

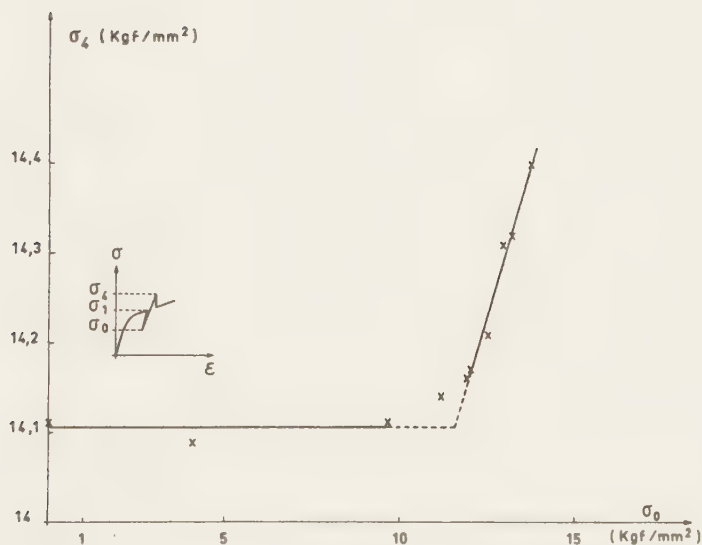


Figure 30 INFLUENCE DE LA CONTRAINTE σ_0 SOUS LAQUELLE LE VIEILLISSEMENT EST RÉALISÉ
 $T = 138 \text{ K}$; $\epsilon_p = 10\%$; $\dot{\epsilon} = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$; temps de vieillissement : 2 minutes ; $C_{H_2}^* = 405 \cdot 10^{-6}$

activé thermiquement, la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ est une fonction exponentielle [138] de la contrainte appliquée τ_4 (contrainte résolue dans le plan de glissement).

$$\dot{\epsilon} = \frac{\rho}{L} A b \frac{v_D b}{\lambda} \exp \left(\frac{-|W_m| + (\tau_4 - \tau_i) b^2 \lambda}{k T} \right) \quad (11)$$

L : distance entre ancrages durs (nœuds)

λ : distance entre ancrages mous (atomes d'hydrogène)

ρ : densité de dislocations

v_D : fréquence de DEBYE

A : aire balayé par la boucle de longueur L

W_m : énergie maximale d'interaction "hydrogène - dislocation"

τ_i : terme de frottement indépendant de la température

T : température de l'essai de traction

Pour un échantillon polycristallin, la contrainte résolue τ_4 est reliée à la contrainte appliquée σ_4 sur l'éprouvette par : $\sigma_4 = 2 \tau_4$ [201].

D'après les définitions de la figure 24, $\sigma_4 = \sigma_3 + \Delta\sigma$ et comme σ_3 est voisin de " σ_i " (cf. Annexe 7), (chaque "vieillissement" est fait après le même écrouissage ϵ_T et la température est constante), la vitesse $\dot{\epsilon}$ est fonction exponentielle de $\Delta\sigma$ (cf. équation (11)).

$$\text{Log } \dot{\epsilon} = c \frac{t_0}{\tau} + \frac{b^2 \lambda}{2 k T} \Delta\sigma$$

La figure 26 est une vérification expérimentale de la variation linéaire de " $\Delta\sigma$ " avec " $\text{Log } \dot{\epsilon}$ ", pour un état "non saturé" des dislocations (temps de vieillissement de deux minutes à 138° K). La pente de cette droite $b^2 \lambda / 2 k T$ donne un volume d'activation de $390 b^3$.

La courbe de la figure 26 n'est pas une confirmation totale d'un mécanisme thermiquement activé. Il aurait fallu répéter la même expérience, à différentes températures T , tout en conservant une concentration d'hydrogène constante sur les dislocations (c'est-à-dire étudier l'influence de la température sur un état structural donné). Malheureusement, l'inertie thermique du cryostat est trop grande pour permettre de telles expériences.

III.2.3.2. Temps et température de vieillissement :

Lorsque les seules variables sont le temps et la température T , le calcul de l'annexe VII permet d'écrire en première approximation :

$$\Delta\sigma = c \frac{t_0}{T} \left[\frac{t}{T} \exp - \frac{U}{k T} \right]^{2/m+2}$$

U : énergie de migration de l'hydrogène.

Pour des temps faibles et une température fixe, "Log $\Delta\sigma$ " est une fonction linéaire de "Log t ", dont la pente est $2/n + 2$. Les figures 27 et 28 confirment cette variation linéaire pour deux écrouissages ϵ_p de 9 % et de 15 %. Les pentes de ces droites sont voisines de $2/3$; l'interaction dislocation-hydrogène varie donc en $1/r$. Lorsque $\Delta\sigma$ prend une valeur constante (0,3 Kgf/mm² par exemple), "Log t/T " varie linéairement avec " $1/T$ " (cf. équation ^{précédente}). La figure 32 montre un alignement correct de 4 points expérimentaux pour différents écrouissages. Nous en déduisons une énergie de migration de l'hydrogène, très proche des 0,26 eV trouvés lors de l'étude de l'effet PORTEVIN à basse température.

$$U = 0,24 \pm 0,03 \text{ eV}$$

Remarque : pour des temps de vieillissement élevés, nous avons utilisé la cinétique calculée par HARPER [202] qui n'a qu'une valeur empirique (R. BULLOUGH et R.C. NEWMANN [203]) (cf. Annexe IV). Elle est en bon accord avec les résultats expérimentaux sur le recuit des défauts ponctuels (WINTENBERGER [204] ; OSTERTAG et QUERE [205], [206] ; BALLUFFI et SIEDMAN [207].)

Elle est de la forme :

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_{\text{fix}} \left[1 - \exp - \pi \rho \left(\frac{3b |W_m| D t}{k T} \right)^{2/3} \right]$$

Cette expression est vérifiée expérimentalement à 148 K (figure 33). Les pentes des droites tracées dans la figure 33 permettent d'évaluer des densités de dislocations de $1,5 \cdot 10^{11}$ et $2 \cdot 10^{11}$ cm/cm³, pour des déformations respectives de 9% et 15 %.

III.2.4. Discussion :

1. La précipitation de l'hydrogène sur les dislocations immobiles ("effet $\Delta\sigma$ ") se fait avec une énergie d'activation de 0,24 eV aux environs de 130 K. Cette valeur est en accord avec l'énergie d'activation ($U_I = 0,26$ eV) de l'effet PORTEVIN LE CHATELIER aux alentours de 150 K. Par contre, elle ne correspond pas à l'énergie de migration pour la diffusion de l'hydrogène entre 500 et 900 K ($U_m = 0,41$ eV), (cf. tableau IV). Généralement dans une solution solide d'insertion ces trois énergies sont identiques comme le montre le tableau VII. Il est intéressant de remarquer que cette anomalie trouvée pour Ni-H, se présente également dans le système Ni-C ; les énergies d'activation $U = 0,64$ eV (vieillissement sur dislocations immobiles, "effet $\Delta\sigma$ ") et $U_I = 0,64$ eV (vieillissement sur les dislocations en mouvement, effet PORTEVIN) sont identiques ; mais toutes deux sont différentes de l'énergie $U_m = 1,4$ eV, relative à la diffusion du carbone dans le nickel.

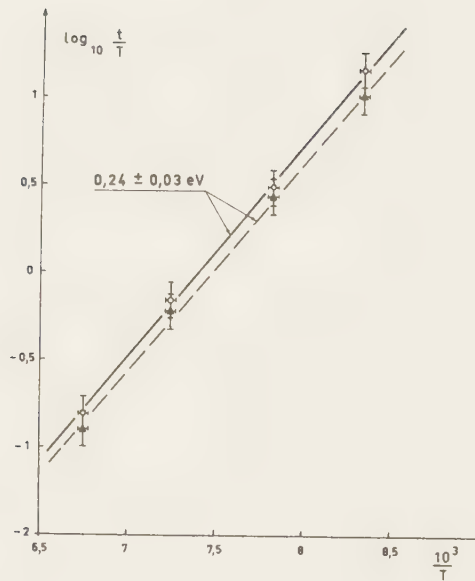


Figure 32

DETERMINATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION U DU PHENOMENE DE "VIEILLISSEMENT" STATIQUE (effet $\Delta\sigma$)
 O : $\mathcal{E}_p = 9\%$; $\blacktriangle$: $\mathcal{E}_p = 15\%$; $\dot{\mathcal{E}} = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$; $\text{CH}_2^* = 405 \cdot 10^{-6}$; taux de décharge négligeable.

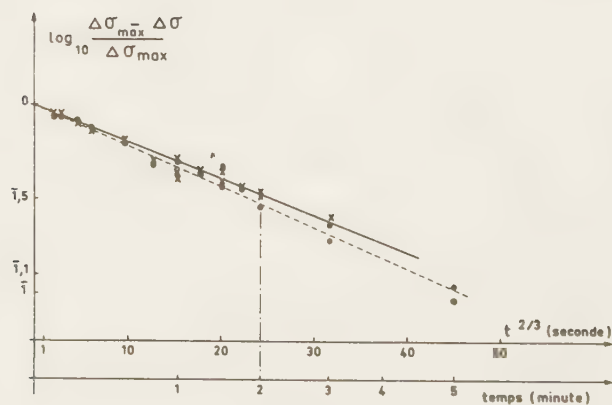


Figure 33

VERIFICATION DE LA LOI EMPIRIQUE DE HARPER
 $\dot{\mathcal{E}} = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$; $T = 148 \text{ K}$; $\text{CH}_2^* = 405 \cdot 10^{-6}$; taux de décharge négligeable ; X : $\mathcal{E}_p = 9\%$; O : $\mathcal{E}_p = 15\%$

2. L'énergie d'activation de 0,24 eV correspond à une énergie de migration de l'hydrogène vers les dislocations. Il s'agit bien d'une migration en volume et non le long des dislocations, puisque les modèles utilisés s'appuient sur l'hypothèse d'une diffusion en volume.

3. L'énergie d'interaction dislocation-hydrogène est inversement proportionnelle à la distance r entre les deux défauts :

$$W = \frac{\text{constante}}{r}$$

TABEAU VII : COMPARAISON DE DIFFERENTES ENERGIES D'ACTIVATION

(Les valeurs entre parenthèses indiquent les gammes des températures de mesure K)

Nature de la solution solide	Energie d'activation pour la diffusion U_m (eV)	Energie d'activation pour le vieillissement statique (limite élastique $\Delta\sigma$) U (eV)	Energie d'activation pour le vieillissement dynamique (Effet PORTVIN, limite inférieure) U_I (eV)
Ni H	$0,41 \pm 0,03$ (500 - 900) [178]	$0,24 \pm 0,03$ (130) [178]	$0,26 \pm 0,03$ (150) [178]
Ni C	$1,4$ [183], [184] (900 - 1700)	$0,64$ [182] -	$0,64$ [143] (250)
Fe C	$0,84$ [172] (230 - 620)	$0,87$ [208] (400)	$0,8$ à $0,9$ [209] -
Fe N ₂	$0,8$ [172] (220 - 1740)	$0,7$ [210] (260)	$0,83 - 0,87$ (300 - 500) [142]
Fe Ni C Ni 23 %	$0,95$ [211] -	$0,96$ [140] (310)	$0,95$ [140] (260)

III.3. CONCLUSIONS DU CHAPITRE RELATIF AUX ESSAIS DE TRACTION :

1. Une interaction notable existe entre l'hydrogène et les dislocations dans le nickel. L'énergie d'interaction est voisine de 0,15 eV. Elle est du même ordre de grandeur que celle de l'hydrogène dans le fer (GIBALA [212], [213], 0,25 eV), de l'azote dans le fer (BESHERS [173] - 0,47 eV) ou du carbone dans le nickel (KEH [180] 0,45 eV).

2. L'énergie d'interaction dislocation-hydrogène est inversement proportionnelle à la distance r séparant les deux défauts.

3. Pour des temps courts, les cinétiques de précipitation de l'hydrogène vers les dislocations, obéissent aux lois de type COTTRELL ($t^{2/3}$). La migration de l'hydrogène vers les dislocations neuves non bloquées (Effet PORTEVIN) se produit entre 140 et 180 K avec une énergie d'activation de $0,26 \text{ eV} \pm 0,03 \text{ eV}$. Une énergie à peu près identique ($0,24 \text{ eV} \pm 0,03 \text{ eV}$) est trouvée pour la migration des protons vers les dislocations stationnaires ("limite élastique") entre 120 K et 150 K. La diffusion en volume de l'hydrogène à basse température s'effectue donc avec une énergie d'activation de $0,25 \text{ eV} \pm 0,03 \text{ eV}$. Cette valeur est différente de celle communément admise (0,41 eV) pour la diffusion de l'hydrogène entre 500 K et 900 K (cf. tableau IV).

4. La disparition de l'Effet PORTEVIN LE CHATELIER entre 220 K et 240 K a lieu avec une énergie d'activation de 0,41 eV, qui est la somme de l'énergie de migration des protons à basse température (0,25 eV), et de l'énergie d'interaction "dislocation-hydrogène" (0,15 eV). La coïncidence avec l'énergie de migration à haute température, semble fortuite. Les solutions solides de carbone dans le nickel donnent un résultat tout à fait comparable.

CHAPITRE IV

LE FROTTEMENT INTERIEUR

L'hydrogène dans un métal peut donner naissance à deux phénomènes de relaxation différents suivant qu'il s'agit d'atomes en solution solide ou d'atomes liés aux dislocations. La diffusion à courte distance de l'hydrogène en solution, donne lieu : soit à l'effet SNOEK mis en évidence dans le fer (HELLER [214]; GIBALA [212] et dans le niobium (WERT [88], [86]) soit à une réorientation sous contrainte d'une paire d'atomes d'hydrogène comme pour le palladium (ARONS [84], [72] ou d'une paire d'atomes "hydrogène - impureté en substitution" /dans les aciers austénitiques (PETERSON [215]). Des mesures de diffusion à longue distance utilisant l'effet GORSKI [71] sont pratiquées avec succès par ALEFELD dans le niobium [67], le tantale [216] et le vanadium [89].

Le pic de KÖSTER, très étudié dans les alliages fer-carbone ou fer-azote [17], existe aussi dans les métaux où l'interaction "dislocation hydrogène" est notable, comme le fer (HELLER [214], GIBALA [217], HERMANT [218]), le palladium (ARONS [72]) et les aciers austénitiques (PETERSON [219]). Le modèle proposé par SCHOECK [168] rend compte, assez bien, des résultats expérimentaux. Il est basé sur un drainage du soluté par les dislocations en mouvement. Jusqu'à présent, le frottement intérieur n'a pas été appliqué au cas du nickel hydrogéné. Puisque l'interaction dislocation-hydrogène est bien mise en évidence par des essais de traction, ce moyen d'investigation plus sensible devrait confirmer les résultats déjà obtenus [220].

IV.1. RESULTATS ET INTERPRETATION :

La présence d'hydrogène dans le nickel se manifeste à l'état écroui, par deux pics, l'un irréversible centré entre 103 et 113 K et l'autre réversible situé à 230 K. Après avoir rappelé quelques détails expérimentaux, nous étudierons l'influence sur le frottement interne, de l'amplitude et du

temps, dans 3 gammes de températures. Nous nous sommes affranchis de l'amortissement intérieur des parois de BLOCH, à l'aide d'un champ magnétique de 300 œ, placé parallèlement à l'axe du fil. Les résultats de la figure 34 sont analogues à ceux de DUBOIS [221] de VAN NESTE [222], [223] et d'autres auteurs [224 à 227].

Comme pour l'étude de la limite élastique, des dislocations dépourvues d'hydrogène sont créées par un écrouissage (1 % en torsion) à 77 K. (température à laquelle les protons sont "gelés" dans le réseau). La précipitation de l'hydrogène vers ces dislocations, ainsi que le mouvement de ces dernières, sont étudiés en fonction de la température, du temps et de l'amplitude de la déformation. La mesure du décrément logarithmique δ est faite à la température T. La contrainte sinusoidale σ (fréquence $f = 0,5$ Hz) appliquée sur le fil, provoque une déformation ϵ sur la fibre extérieure de l'échantillon. Les figures 35 et 36 rassemblent les résultats, pour deux amplitudes de déformation : 6.10^{-5} et 3.10^{-5}

- Pour les échantillons hydrogénés ou non et avant écrouissage, l'effet de l'hydrogène n'est pas visible (cf. figure 35, courbes S_1 et H_1), le frottement interne δ , mesuré à 77 K, varie peu avec l'amplitude ; il décroît avec la température.

- Après une déformation plastique à 77 K, le nombre de dislocations mobiles augmentant, le module diminue (mesure à 77 K), δ croît et devient dépendant de l'amplitude (mesure à 77 K), (cf. figure 35, courbes S_2 et H_2). L'augmentation de l'amortissement intérieur, consécutive à l'écrouissage, est due aux dislocations mobiles créées par la déformation. Seules les variations de δ et du module, avec la température, différencient les échantillons hydrogénés ou non. Trois régions de température apparaissent :

a) 40 K à 110 K

L'hydrogène est "gelé" dans le réseau et perturbe peu le mouvement des dislocations comme dans le cas des essais de traction à basse température. Les échantillons hydrogénés ou non, présentent un frottement interne et un module, identiques et réversibles avec la température (figures 35 et 36, courbes S_2 et H_2). Ce frottement interne est thermiquement activé et dépend fortement de l'amplitude ϵ . (figures 37 et 38). Puisqu'il est une conséquence de l'écrouissage à 77 K et non de la présence de l'hydrogène, et que d'autre part, (PERETTO [228]), les interstitiels migrent dans cette gamme de température, nous avons cherché à expliquer nos résultats à l'aide d'un modèle basé sur

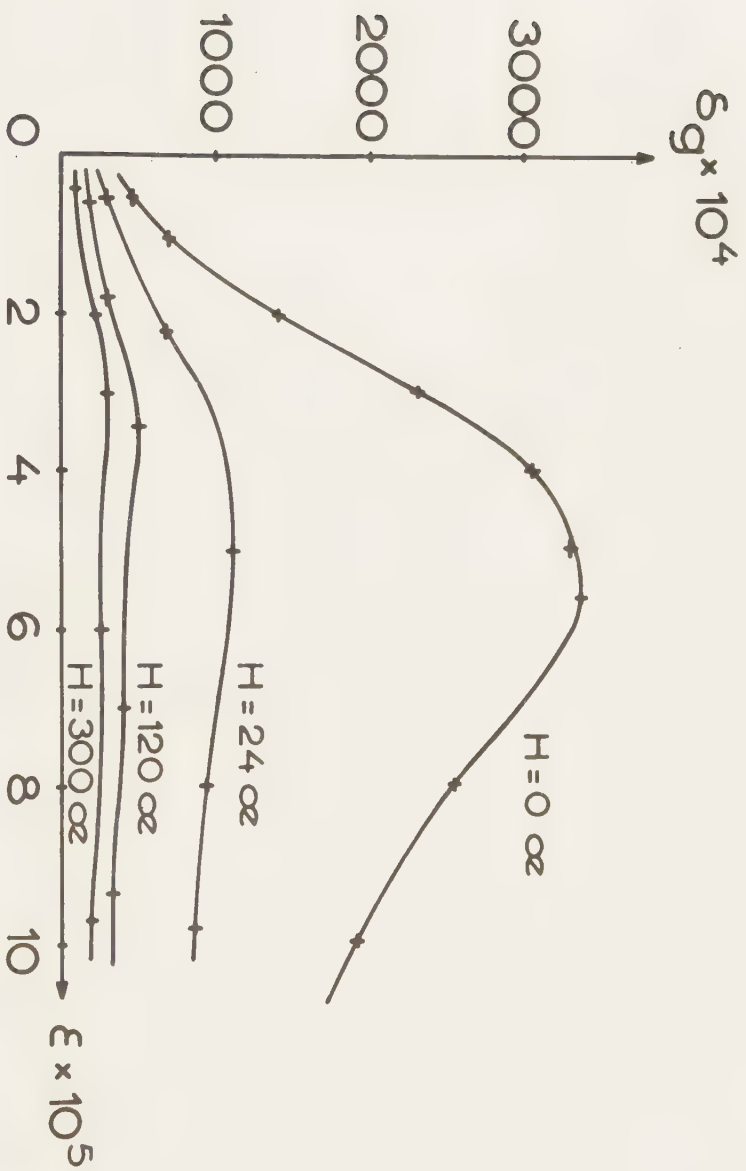
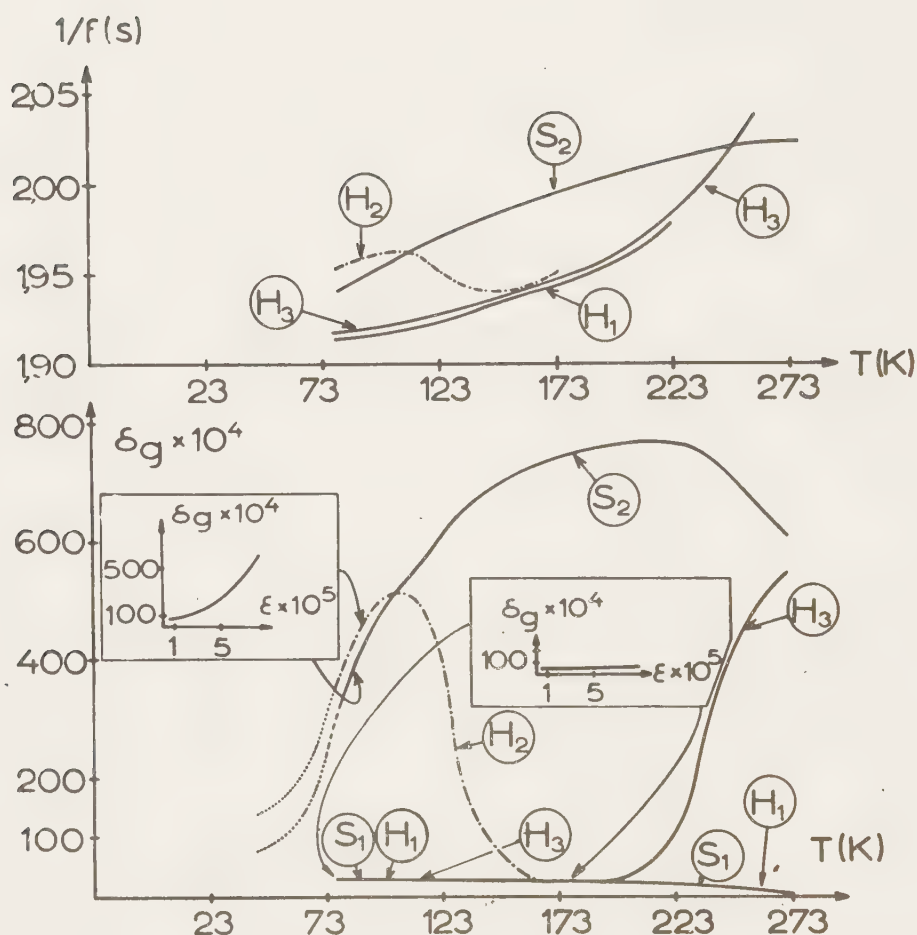


Figure 34 INFLUENCE DU CHAMP MAGNETIQUE H SUR LE FROTTEMENT INTERNE δ_g DU NICKEL
 (ϵ : amplitude maximale de la déformation) - Recuit 1173 K et trempé dans de l'hélium gazeux ; température de mesure 77 K ; fréquence 0,5 Hz.



*

Figure 35

FROTTEMENT INTERIEUR ET PERIODE DU PENDULE EN
FONCTION DE LA TEMPERATURE

Amplitude $\epsilon = 6.10^{-5}$; fréquence : 0,5 Hz ; H = échantillon
hydrogéné (405.10^{-6}) ; S = échantillon sans hydrogène.

Les courbes 1 ou 2 ou 3 sont faites après chacun des traitements consécutifs
suivants :

1. Recuit 1173 K + chauffage à 1073 K sous H_2 + trempe à l'eau
2. Après écrouissage à 77 K (1 % en torsion) "in situ"
3. Après la remontée de la température jusqu'à 173 K

----- : parties de courbes obtenues sans l'asserrissement

un drainage, par les dislocations, des défauts ponctuels créés par la déformation plastique initiale (cf. discussion). Nous avons repris l'analyse de SCHOECK [168] qui explique bien le frottement interne consécutif à un écrouissage dans les alliages Fer-N [229] Fer-H [213] ou Pd-H [72]. Cependant nos conditions expérimentales ne permettent pas d'écrire une relation linéaire entre la contrainte appliquée τ (résolue) et la fréquence ν des dislocations. Comme pour l'effet PORTEVIN LE CHATELIER nous supposons un saut simultané d'une dislocation et de son atome "épingleur", avec la fréquence :

$$\nu = \frac{2 \nu_D b}{\lambda} \exp\left(-\frac{V}{kT}\right) \sinh \frac{(\tau - \tau_i) v}{kT}$$

ν_D : fréquence de DEBYE

λ : longueur de dislocation entre 2 atomes "épingleurs"

V : énergie d'activation du "saut"

v : volume d'activation

τ_i : contraintes de frottement

En supposant une variation en "créneaux" de la contrainte τ avec le temps, et une longueur unique de boucles de dislocations, il est possible d'évaluer le décrétement logarithmique (cf. annexe VIII).

$$\begin{cases} \mathcal{D} = C = \frac{N}{E} \exp\left(-\frac{V}{kT}\right) \sinh B(\epsilon - \epsilon_i) \\ B = \frac{2 \mu v}{kT} \end{cases} \quad (14)$$

N : nombre de boucles mobiles par unité de volume, de longueur λ

ϵ_i : terme provenant de la contrainte de frottement τ_i

μ : module de cisaillement

Cette dernière expression est vérifiée expérimentalement (figures 37, 38, 39). Les résultats sont identiques qu'il y ait de l'hydrogène ou non dans les échantillons. Les éprouvettes relatives aux figures 37 et 38, ont subi rigoureusement le même traitement, sauf que l'une est hydrogénée et l'autre pas (le chargement sous hydrogène est remplacé par un traitement sous hélium) ; elles ont été, toutes deux, écrouies à 77 K et chauffées à 118 K pendant 5 minutes pour faire précipiter, s'il y a lieu, de l'hydrogène sur les dislocations (cf. § suivant). Après un tel traitement, nous mesurons le décrétement logarithmique en fonction de l'amplitude ϵ , pour différentes températures comprises entre 40 K et 110 K. Dans les deux cas nous trouvons :

$V = 0,03 \text{ eV} ; v = 20 \text{ b}^3 ; \tau_i = 6.10^{-5} \mu \text{ (terme de frottement)}$

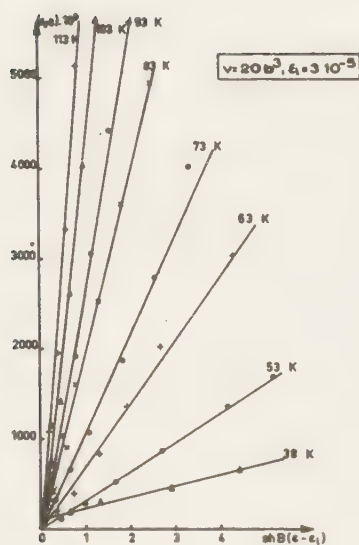


Figure 37 VARIATION DU FROTTEMENT INTERNE δ_l AVEC L'AMPLITUDE ϵ ,
POUR DIFFERENTES TEMPERATURES
(écrouissage 1 %) Echantillons hydrogénés - Fréquence 0,5 Hz.

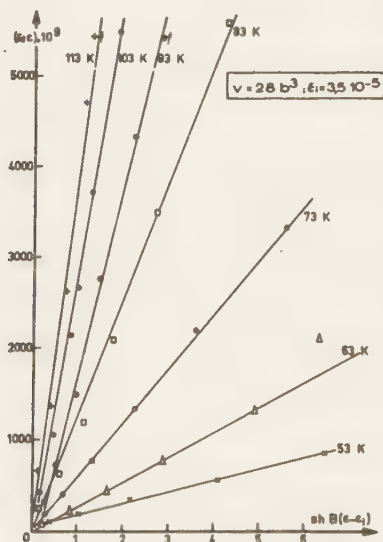


Figure 38 VARIATION DU FROTTEMENT INTERNE δ_l AVEC L'AMPLITUDE ϵ ,
POUR DIFFERENTES TEMPERATURES.
Ecrouissage 1 % - Echantillons sans hydrogène - Fréquence 0,5 Hz.

En conclusion : l'hydrogène rassemblé sur les dislocations ne modifie pas le processus élémentaire qui est la source du frottement interne thermiquement activé et dépendant de l'amplitude, observée après écrouissage. Il est expliqué par un drainage par les dislocations mobiles, de défauts ponctuels créés pendant la déformation plastique. Les valeurs de l'énergie d'activation V , du volume d'activation v , et de la contrainte interne σ_i , caractérisant l'amortissement mesuré, restent inchangées en présence d'hydrogène. Ce résultat sera utilisé dans le paragraphe suivant, lors de l'étude de la précipitation des protons vers les dislocations.

b) 110 K - 170 K

Les échantillons hydrogénés ou non se comportent différemment les uns vis-à-vis des autres (figures 35 et 36, courbes H_2 et S_2). Le frottement du nickel sans hydrogène est réversible, croît avec la température, et est indépendant du temps. Pour l'échantillon hydrogéné, la décroissance de δ avec la température est accompagnée d'une augmentation du module. Il apparaît un pic dont la partie ascendante (40 K - 110 K) est réversible, tandis que l'autre versant (110 K - 170 K) ne l'est pas. De plus, lorsque la température est maintenue constante, δ diminue et le module augmente au cours du temps. Un vieillissement du métal se produit. La courbe H_2 (figure 35, traits mixtes) ayant été décrite, l'échantillon est refroidi à 77 K. Le retour à 77 K se fait suivant la courbe H_3 (figure 35). A cette température, une mesure du frottement interne en fonction de l'amplitude $\mathcal{E}$ montre que δ est invariant, alors qu'il dépendait fortement de $\mathcal{E}$ avant d'avoir parcouru le pic (juste après l'écrouissage). Ces expériences laissent supposer un ancrage, par l'hydrogène, des dislocations responsables du frottement interne élevé, observé après la déformation plastique.

De plus ayant décrit les courbes H_1 , H_2 , H_3 , si l'hydrogène est chassé par un traitement thermique de 16 heures à 500 K, une courbe analogue à S_2 (figure 35 ou 36 - échantillon sans hydrogène) est obtenue après un deuxième écrouissage à 77 K (1 % torsion).

L'hydrogène est donc bien responsable du maximum situé vers 110 K. Il est intéressant de remarquer que le piégeage des dislocations, s'accompagnant d'un abaissement de δ et d'une augmentation du module, se produit dans le même domaine de température que celui du vieillissement statique (limite élastique : 120 K - 150 K) et celui du vieillissement dynamique (effet PORTEVIN 140 K - 180 K).

Influence du temps : nous nous sommes intéressés aux cinétiques de précipitation de l'hydrogène sur les dislocations entre 113 K et 143 K. Un échantillon hydrogéné et écroui à 77 K, est "vieilli" à une température T_v (température du vieillissement) pendant un temps t . Il est ensuite trempé à 77 K. Après chaque temps de vieillissement t , l'amortissement interne est mesuré, pour différentes amplitudes ϵ , à la même température $T = 77$ K. Cette méthode nécessite une variation rapide de la température de l'échantillon, pour définir avec précision le temps de vieillissement. Expérimentalement, chaque temps t est connu à 30 secondes près (cette ^{précision a} été déterminée grâce à la variation rapide de $\mathcal{J}$ avec T entre 77 K et 110 K).

Après chaque vieillissement, l'équation (14) est toujours vérifiée, mais le niveau d'amortissement intérieur diminue en fonction du temps de vieillissement, alors que les quantités V, v, σ_i restent invariantes (cf. figure 40). La décroissance de $\mathcal{J}$ provient du blocage par l'hydrogène des boucles mobiles ; donc le nombre N diminue au cours du temps. Les hypothèses suivantes permettent d'évaluer N en fonction du temps t .

1°) la précipitation de l'hydrogène sur les dislocations est uniforme et n'a lieu que pendant des temps courts afin de pouvoir appliquer la loi de COTTRELL (cf. /9/).

2°) un atome d'hydrogène arrivant sur une boucle de longueur supprime le mouvement de cette dernière (cette hypothèse est justifiée par le très faible volume d'activation calculé : $v = 20 b^3$).

Le calcul de l'annexe IX donne :

$$N(t) = N_0 \exp \left(- c \frac{D t}{b T_v} \right)^{2/3}$$

$$D = D_0 \exp - \frac{U}{k T_v}$$

U : énergie de migration de l'hydrogène

t : temps de vieillissement ; T_v : température de vieillissement

N_0 : nombre de boucles mobiles par unité de volume, à l'instant initial

D : coefficient de diffusion de l'hydrogène

D'après le calcul de l'annexe ^{IX}, la pente p des droites de la figure 40 (ou le frottement interne pour une amplitude constante) permet de vérifier une loi en $t^{2/3}$ pour les temps courts (figure 41). Nous obtenons une énergie d'activation pour la diffusion de l'hydrogène : $U = 0,19$ eV (figure 42). La précision des mesures ne permet pas de différencier cette valeur de l'énergie de $0,25 \pm 0,03$ eV calculée à partir des essais de traction.

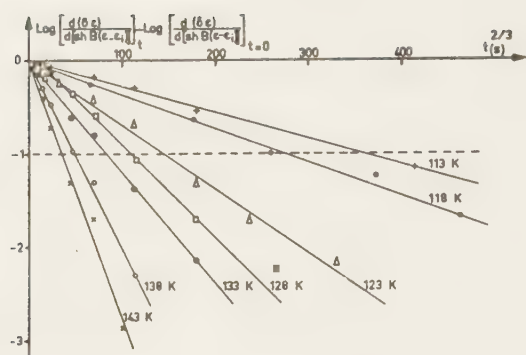


Figure 41 CINETIQUES DE PRECIPITATION DE L'HYDROGENE POUR DIFFERENTES TEMPERATURES (mesures effectuées à 77 K).

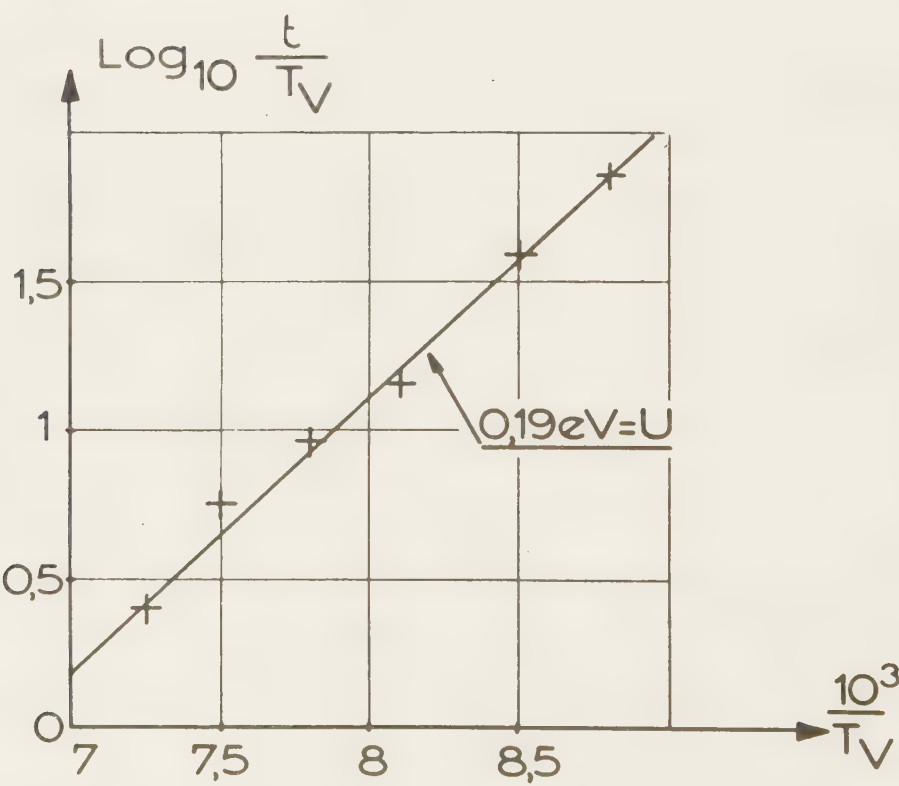


Figure 42 CALCUL DE L'ÉNERGIE DE MIGRATION DE L'HYDROGENE : U

Conclusion : le vieillissement observé par frottement intérieur entre 110 K et 170 K est en accord avec les résultats des essais de traction. L'énergie de migration de l'hydrogène est de 0,19 eV (amortissement intérieur).

c) 190 K - 300 K

Les dislocations créées par l'écrouissage à 77 K, sont bloquées par l'hydrogène, lorsque la courbe H₂ (figure 35) a été décrite entièrement (c'est-à-dire de 77 K à 173 K). Le frottement interne est ^{alors} faible et varie peu avec la température (courbe H₃ - figure 35). Au-dessus de 190 K, les protons commencent à devenir assez mobiles pour accompagner les dislocations dans leurs mouvements. Le frottement interne croît, alors, avec la température. A forte amplitude $6 \cdot 10^{-5}$ (figure 35), le bruit de fond est trop élevé pour déceler une anomalie. Par contre, à faible amplitude $3 \cdot 10^{-5}$ (figure 36, H₂), il apparaît un pic réversible centré entre 228 et 233 K qui est accompagné d'une diminution de module. Si l'échantillon subit une trempe lente (hydrogénation à 1350 K et trempe sous atmosphère d'hydrogène à 300 K), le pic se détache encore mieux du fond continu (figure 43).

C'est un pic de DEBYE (cf. figures 36 et 43), relatif à un phénomène de relaxation à temps unique τ , caractérisé par :

$$\delta = \delta_{\max} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

ω : pulsation du pendule.

La largeur du pic à mi-hauteur /230/ donne une énergie d'activation de $0,22 \pm 0,03$ eV (figure 43) qui est voisine de l'énergie de migration de l'hydrogène obtenue par frottement intérieur (0,19 eV, cf. § précédent) et par essai de traction (0,26 eV effet Portevin ; 0,24 eV limite élastique). Par contre, l'anomalie du module $\Delta \mu / \mu$ associée à ce pic, est plus élevée que celle prévue pour un pic de DEBYE. Au lieu de $\delta_{\max} / \pi = 0,5 \Delta \mu / \mu$, nous trouvons $\delta_{\max} / \pi = 0,1 \Delta \mu / \mu$. Les pics d'HASIGUTI [231] présentent une anomalie de module, voisine de celle trouvée ici : $\delta_{\max} / \pi = 0,13 \Delta \mu / \mu$. La constante de relaxation τ_0^{-1} est de l'ordre de 10^6 s^{-1} , ce qui est très faible.

Ce pic est-il dû à l'hydrogène ? Il est difficile de conclure de façon certaine puisque l'échantillon non hydrogéné présente un fond continu très élevé vers 230 K, dans lequel le maximum trouvé précédemment pourrait être caché, (figure 36, courbe S₂). Cependant la courbe S₂ n'est pas réversible alors que le pic l'est ; après

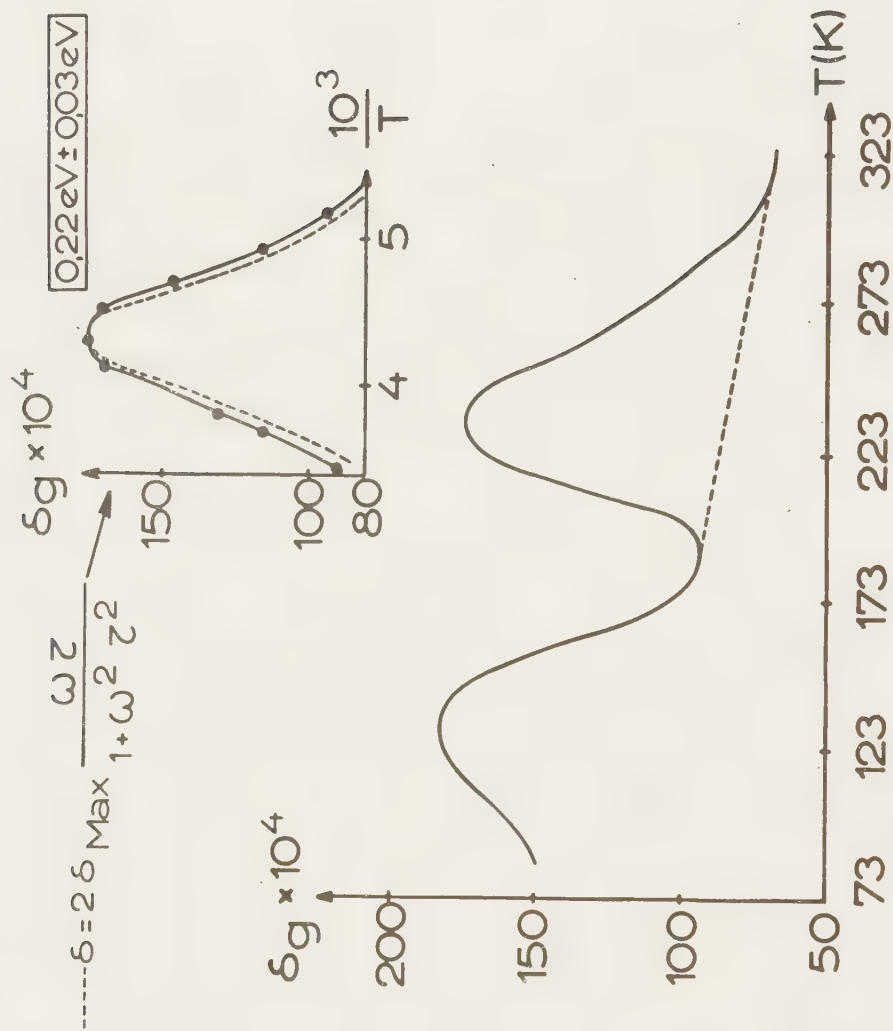


Figure 43 PIC DE RELAXATION DU NICKEL HYDROGÉNÉ

Hydrogénation à 1350 K et trempe sous atmosphère d'hydrogène maintenu à 300 K ; puis écrouissage de 1 % en torsion à 77 K ; fréquence 0,5 Hz ; $\epsilon = 3.10^{-5}$

une remontée à 273 K, le niveau de frottement interne du nickel sans hydrogène baisse nettement pour devenir voisin de celui de la courbe S_1 ; sur une telle courbe, le pic de relaxation n'apparaît pas, mais un changement de pente est visible au voisinage de 220 K, qui pourrait être causé par un pic "noyé" dans le bruit de fond. Cette hypothèse semble peu certaine. Par contre, le pic obtenu sur l'échantillon hydrogéné se situe dans la gamme de température où l'effet PORTEVIN disparaît (220 K - 240 K), c'est-à-dire au moment où l'hydrogène est aussi mobile que les dislocations.

Conclusion : il est difficile de conclure de façon certaine sur l'origine du pic de relaxation à temps unique, trouvé dans les échantillons hydrogénés et écrouis. D'autres expériences restent à faire. Il y a de fortes chances pour qu'il soit dû à l'hydrogène, puisqu'il est situé dans le domaine de température de disparition de l'effet PORTEVIN. Son énergie d'activation de $0,22 \pm 0,03$ eV concorde assez bien avec l'énergie de migration de l'hydrogène, trouvée précédemment.

IV.2. DISCUSSION :

Après avoir rappelé quelques résultats antérieurs à ce travail, notre discussion portera sur les deux points suivants: 1) l'origine du frottement interne provoqué par l'écrouissage à 77 K et le choix d'un modèle, 2) le pic de relaxation observé à 230 K.

L'amortissement intérieur du nickel écroui (sans hydrogène) est à l'heure actuelle mal compris ; cependant certains faits expérimentaux semblent se confirmer. Comme dans d'autres métaux une déformation plastique fait apparaître :

a) un pic de relaxation dû aux défauts ponctuels d'écrouissage.

D'après SEEGER [232 à 234] et TURNER [235] la rotation de l'interstitiel dissocié provoque un maximum situé entre 350 K et 400 K ($f = 1$ Hz). Ce résultat est controversé par BERRY [236], NOWICK [237] et PERETTO [238]. Cependant la synthèse récente de KRONMÜLLER [239] est en faveur de l'explication de SEEGER.

b) deux pics dus aux dislocations seules qui sont stables à

300 K. Ils ont été mise en évidence par BESHES [239], [240] et BOCH [241] dans des monocristaux et des polycristaux de nickel. Le pic situé aux plus basses températures (pic Y) n'existe que pour les forts écrouissages (stade III). Son origine est inconnue. A plus haute température, il apparaît, dès les faibles déformations le pic X situé à 115 K pour une fréquence de 0,5 Hz (énergie 0,41 eV ; $\tau_0^{-1} = 3.10^{12}$ Hz [242]). BESHES assimile le pic X au pic de

c) trois pics d'interaction dislocations-défauts ponctuels (créés par l'écroutissage) appelés pics d'HASIGUTI^[243]: $P\alpha$, $P\beta$, $P\gamma$. Ils sont centrés respectivement à 120 K, 260 K, 310 K ($f = 0,5$ Hz). $P\alpha$ est instable dès 155 K, tandis que $P\beta$ l'est au-dessus de 350 K. Parmi ces résultats, seuls nous intéressent les ^{maxima} /situés entre 40 K et 300 K ; c'est-à-dire les pics $P\alpha$ et $P\beta$ d'HASIGUTI et Px , Py de BESHES (cf. figure 36).

IV.2.1. le frottement intérieur intrinsèque au nickel (40 K - 170 K) causé par écroutissage à 77 K - Choix d'un modèle :

Nous avons vu qu'une déformation de 1 % (77 K) provoque un frottement interne élevé, thermiquement activé et dépendant de l'amplitude (entre 40 K et 110 K). Les courbes S_2 des figures 35 et 36 (échantillons sans hydrogène) ne présentent pas de maxima exploitables quantitativement. Il s'agit surtout d'un fond continu élevé, contenant peut être les pics énumérés précédemment. Parmi ceux-ci, le pic PY (BESHES^[239],^[240]) n'est pas retenu, vu le faible écroutissage de 1 % effectué ici. D'autre part, le pic PX assimilé au pic de BORDONI^[239],^[242] ne semble pas être la cause du fond continu élevé observé entre 40 K et 173 K. En effet le pic de BORDONI est stable à 300 K dans le nickel^[240] alors que la courbe S_2 (figure 36) devient équivalente à S_1 après un recuit très court à la température ambiante (aucun maximum n'apparaît après un tel traitement). Le pic de BORDONI (effet de relaxation) varie peu avec l'amplitude^[244] ce qui est contradictoire avec nos résultats expérimentaux. D'après le modèle de SEEGER^[245] une variation de σ avec l'amplitude ϵ est attendue aux fortes valeurs de celle-ci ; malheureusement les paramètres T et ϵ ne vérifient pas l'analyse de SEEGER, ni d'ailleurs celle de LOTHE^[246] ou de BRAILSFORD^[247]. Seul le pic $P\alpha$ d'HASIGUTI centré à 120 K reste possible. Il pourrait être responsable de la croissance du frottement interne entre 40 K et 140 K, qui est réversible avec la température, dans la mesure où celle-ci ne dépasse pas 170 K (le pic $P\alpha$ se recuit vers 155 K), (cf. figures 35 ou 36, courbe S_2 : échantillon sans hydrogène). Les pics d'HASIGUTI reposent sur l'hypothèse d'une interaction "dislocations-défauts ponctuels" (les défauts ponctuels sont formés pendant l'écroutissage). Nous avons donc recherché un modèle faisant intervenir les dislocations et les défauts ponctuels /pour expliquer l'amortissement interne du nickel sans hydrogène, entre 40 K et 110 K (énergie d'activation 0,03 eV ; volume d'activation $20 b^3$). Ces modèles sont nombreux et ont été passés en revue par PEREZ^[248]. Ils peuvent se classer en deux groupes sui-

vant que les défauts sont mobiles ou immobiles.

Les modèles faisant intervenir des atomes "épingleurs fixes" ne semblent pas convenir ; dans un tel cas , l'arrachement des boucles de dislocations est thermiquement activé , l'énergie d'activation est voisine de l'énergie d'interaction "dislocations-défauts ponctuels". La valeur de 0,03 eV trouvée expérimentalement serait bien faible. De ^{plus les} variations de $\mathcal{J}$ avec $\mathcal{E}$ ou T ne satisfont ni les modèles d'HASIGUTI relatifs aux mouvements des décrochements [249] (faible volume d'activation) ou de segments de dislocations [231], ni ceux de la "corde vibrante" développés par TEUTONICO, GRANATO et LUCKE (même lorsque l'activation thermique est prise en considération) [250 à 254].

D'autre part, ce dernier type de modèle conduit à une diminution du volume d'activation pendant la précipitation de l'hydrogène sur les dislocations ; ce qui n'est pas vérifié expérimentalement puisqu'au contraire, ce volume reste constant.

FRIEDEL a proposé un mécanisme d'arrachement et de repiégeage de segments de dislocations avec des atomes fixes [255]. Cette analyse conduit à une expression voisine de (14) bien vérifiée expérimentalement. Cependant la constance de l'énergie d'activation et du volume d'activation, en présence ou non d'hydrogène, nécessite une énergie de liaison "défauts ponctuels-dislocations" très inférieure à celle de "l'hydrogène-dislocation" ce qui n'est pas justifiable, (il est rappelé que les défauts ponctuels sont formés par un écrouissage de 1 % à 77 K et que l'hydrogène diminue le nombre de boucles mobiles, le désencrage ne s'effectuant qu'à partir de boucles dépourvues d'hydrogène).

A l'exception de l'analyse de FRIEDEL qui ne peut pas être exclue, les modèles basés sur l'arrachement des dislocations à partir d'atomes fixes ne conviennent pas. Il reste donc à envisager le mouvement simultané des dislocations ^{et ceci} et des défauts ponctuels rassemblés autour de celles-ci ; d'autant plus que dans la zone de température étudiée les interstitiels sont mobiles [228]. Le modèle de SCHOECK décrit précédemment, explique bien les résultats expérimentaux.

Conclusion : d'après certains résultats antérieurs, l'amortissement intérieur intrinsèque au nickel (40 K - 170 K), observé après écrouissage à 77 K, pourrait provenir de l'interaction des dislocations et des défauts ponctuels tous deux mobiles ; les défauts ponctuels sont fabriqués lors de l'écrouissage. Le modèle de SCHOECK basé sur le drafnage de ces défauts par des dislocations mobiles semble convenir (cf. § IV.1.).

IV.2.2. Le pic de relaxation observé à 230 K :

Le maximum à 230 K, n'existe que lorsque l'échantillon est déformé plastiquement et contient de l'hydrogène. Il est relatif à un phénomène à temps de relaxation unique avec une énergie d'activation de 0,22 eV. Il apparaît dans le même domaine de température où l'effet PORTEVIN LE CHATELIER disparaît (énergie d'activation $U_s = 0,41$ eV).

Ce pic ne correspond pas au pic d'HASIGUTI $P\beta$ cité précédemment puisque :

- il n'est pas localisé rigoureusement à la même température ($P\beta$ se situe à 260 K)
- son énergie d'activation de 0,22 eV est différente [243] de celui de $P\beta$ (0,53 eV)
- il est à temps de relaxation unique, ce qui n'est pas le cas pour un pic d'HASIGUTI [231].

Malgré le manque d'information expérimentale, deux hypothèses peuvent être faites sur sa nature. Il est assimilable soit à un pic de KÖSTER, soit à un pic de relaxation provenant de paires se réorientant dans le champ de contraintes des dislocations (les dislocations doivent jouer un rôle puisque ce pic est une conséquence de l'écrouissage et qu'il existe lorsque l'effet PORTEVIN disparaît).

L'analogie avec les alliages Fe-H [212], [214] et Fe-C-N [177], [173] est en faveur du pic de KÖSTER ; en effet ces solutions solides donnent naissance après écrouissage, à un pic [177] au moment où disparaît l'effet PORTEVIN [142] ; ces deux processus possèdent la même énergie d'activation qui est la somme de l'énergie de migration U de l'interstitiel (H - C ou N) et de son énergie d'interaction W avec les dislocations. Ils s'expliquent par le modèle de SCHOECK [168] où le mouvement des dislocations est limité par la diffusion des impuretés rassemblées en "atmosphères". Le temps de relaxation τ d'un tel pic est fonction de la longueur l_0 des segments mobiles de dislocations :

$$\tau = C \frac{l_0^2}{kT} \exp \frac{U + |W|}{kT}$$

Nous devrions trouver pour ce pic une énergie d'activation $U + |W|$ voisine de 0,41 eV comme pour l'effet PORTEVIN. D'où un premier élément défavorable pour l'identification de ce pic à un pic de KÖSTER. De plus, un pic de KÖSTER n'est pas caractéristique d'un phénomène à temps de relaxation unique [229], puisqu'il existe une distribution sur les longueurs l_0 des boucles de dislocations. Le pic observé, étant un pic de DEBYE, nous opterons pour la deuxième solution.

L'idée de la relaxation d'une paire dans le champ de contraintes d'une dislocation en mouvement ne semble pas impossible. Cette paire pourrait se former lors de la précipitation de l'hydrogène vers les dislocations (110 K - 170 K)

Elle est constituée: soit de deux atomes d'hydrogène, soit d'un atome d'hydrogène et d'un atome de nickel interstitiel (ceux-ci, formés lors de l'écrouissage à 77 K, se rassemblent sur les dislocations puisqu'ils sont déjà mobiles à cette température. Ils s'associent à l'hydrogène lorsque ce dernier arrive sur les dislocations). L'énergie de 0,22 eV, trouvée dans cette étude pourrait être une énergie de réorientation de la paire sous contrainte. Dans l'hypothèse d'une paire d'hydrogène, cette énergie/est très voisine de l'énergie de migration de l'atome seul (0,19 à 0,26 eV d'après les expériences précédentes); ce qui est en accord avec les résultats rassemblés dans le tableau VIII. Des pics de relaxation à temps unique, ont été observés pour les fortes concentrations dans les alliages : Ta O. (POWERS et DOYLE [256] concentration atomique supérieure à 0,1 %), Fe N (WERT [257]) Ni C (KE [258]; TSIEN [259] concentration atomique de 2 %), Nb O (SZKOPIAK [260]). Ils sont dus à des paires d'atomes interstitiels (O-N-C), dont l'intensité de relaxation par atome est deux fois supérieure [261] à celle qu'aurait l'atome seul (pic de SNOEK dans un cubique centré).

Conclusion : le mécanisme exact du pic de relaxation observé à 230 K ne peut pas être précisé avec certitude à l'heure actuelle, vu le peu de renseignements expérimentaux. Cependant, la relaxation d'une "paire" contenant de l'hydrogène est probable. La variation de la hauteur du pic avec la concentration en hydrogène, et la densité des dislocations, serait un précieux renseignement. L'hypothèse d'une paire "interstitiel hydrogéné" pourrait être confirmée par l'apparition du même pic sur un échantillon hydrogéné et irradié aux neutrons.

TABEAU VIII

Energies d'activation (eV) de la réorientation d'un agrégat d'interstitiels sous l'action d'une contrainte. (Pour l'atome seul, il s'agit de l'énergie de migration)

Alliage	Atome seul	Di interstitiel	Tri interstitiel	Concentration atomique
C dans Ni	1,4 [262]	1,6 [258], [259]	-	2 à 20 10 ⁻³
O dans Ta	1,1 [262]	1,2 [262]	-	> 10 ⁻³
N dans Fe	0,75 [257]	0,81 [257]	0,9 [257]	-
O dans Nb	1,14 [260]	1,18 [260]	1,25 [260]	0,4 à 2 10 ⁻³
N dans Nb	1,50 [260]	1,55 [260]	1,62 [260]	4 10 ⁻³

IV.3. Conclusion :

Ce chapitre confirme l'existence d'une attraction forte de l'hydrogène par les dislocations :

1. Aux très basses températures (40 K - 110 K) l'hydrogène est "gelé" dans le réseau et ne perturbe que très peu le mouvement des dislocations. Un écrouissage de 1 % à 77 K fait apparaître un frottement interne thermiquement activé et dépendant de l'amplitude. Le mouvement des dislocations semble être limité par la diffusion de défauts ponctuels créés par la déformation plastique. Cette interprétation est en accord avec les résultats de PERETTO [228]. Le modèle de SCHOECK appliqué aux grandes amplitudes, explique bien les phénomènes observés. L'énergie d'activation du processus est faible : 0,03 eV et son volume d'activation n'est que de quelques dizaines de b^3 ($v = 20 b^3$).

2. A plus haute température (110 K - 170 K) l'hydrogène commence à devenir mobile. Il précipite sur les dislocations et les "piège" dans leurs mouvements, comme pour l'étude de la limite élastique ou du vieillissement dynamique (effet PORTEVIN) ; l'accord entre les différents domaines de température est bon. Nous retrouvons une énergie d'activation pour la diffusion en volume de l'hydrogène, anormalement basse : 0,19 eV. Elle ne peut pas être différenciée des $0,25 \pm 0,03$ eV obtenus lors des essais de traction.

3. Enfin, entre 190 K et 300 K, la mobilité de l'hydrogène est telle qu'il peut accompagner les dislocations dans leurs mouvements. Un pic de relaxation à temps unique apparaît à 230 K, lorsque l'échantillon contient de l'hydrogène et est écroui. C'est aussi dans cette même région de température, que l'effet PORTEVIN LE CHATELIER disparaît, puisque l'épinglage des dislocations n'est pas efficace. L'énergie d'activation de ce pic $0,22 \pm 0,03$ eV est très proche de l'énergie de migration de l'hydrogène à basse température citée précédemment (0,19 eV à 0,26 eV). La constante de relaxation $\tau_0^{-1} = 10^6$ Hz est anormalement faible, comme d'ailleurs dans le cas de l'alliage Pd H (β) [227]. Cette anélasticité pourrait être due à une réorientation de paires ("hydrogène-hydrogène" ou "interstitiel-hydrogène") dans le champ de contraintes des dislocations en mouvement. Les paires se formeraient lors de la ségrégation de l'hydrogène sur les dislocations, dans l'étape précédente (110 K - 170 K). D'autres expériences restent à faire pour confirmer une telle hypothèse.

4. L'analogie avec Ni C déjà développée au cours du chapitre III sur les essais de traction peut se poursuivre puisque le pic de frottement intérieur étudié par TSIEN [259] (énergie d'activation : 1,6 eV) existe dans le même domaine de température 600 K où disparaît l'effet PORTEVIN (énergie d'activation : $U_s = 1,1$ eV).

CHAPITRE V

DISCUSSION GENERALE.

Après avoir rappelé les principaux résultats exposés précédemment, nous nous intéresserons plus particulièrement à l'anomalie de diffusion observée à basse température qui se caractérise par un terme pré-exponentiel et une énergie d'activation anormalement faibles ($\tau_0^{-1} = 10^6$ Hz ; $U = 0,23$ eV). Deux explications de cette anomalie seront données :

- La diffusion sous la contrainte hydrostatique des dislocations ;
- La diffusion quantique de l'hydrogène.

V.1. RAPPEL DES RESULTATS ESSENTIELS.

A haute température (500 K - 950 K), l'énergie d'activation pour la diffusion de l'hydrogène est de 0,41 eV. Cette diffusion se fait d'un site octaédrique à un autre [109], [26] ; des pièges comme les dislocations ou les impuretés sont en trop petit nombre pour intervenir (cf. Chapitre III - Discussion).

Au-dessous de 300 K, l'interaction "hydrogène-dislocation" est visible (0,15 eV) puisque la présence d'hydrogène perturbe les propriétés mécaniques du nickel, ainsi que le spectre de frottement interne. Nos résultats sont rassemblés et schématisés sur la figure 44.

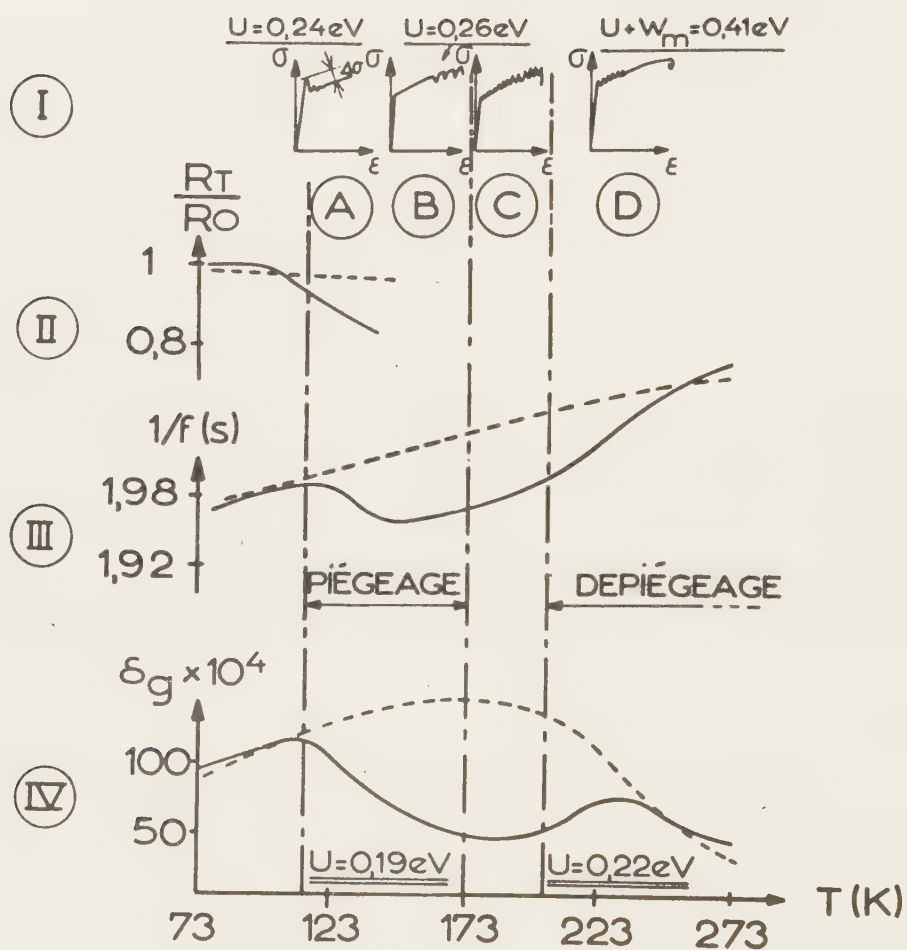


Figure 44 SYNTHÈSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

----- : échantillons sans hydrogène
 ————— : échantillons avec hydrogène

LEGENDE DE LA FIGURE 44

I. Essais de traction

A. Vieillissement "statique"

B. Vieillissement "dynamique"
(début de l'effet PORTEVIN LE CHATELIER)

C. Blocage total des dislocations

D. Disparition de l'effet PORTEVIN LE CHATELIER

II. Résistivité

Recuits isochromes de 5 minutes après un écrouissage de 10 % à 4° K (traction). R_T = résistance mesurée à 4° K après un recuit à la température T ; R_0 = résistance mesurée à 4° K avant les recuits isochromes (après écrouissage)

III. Anomalie de période (effet de module)

IV. Frottement intérieur (amplitude de $3 \cdot 10^{-5}$)

V.1.1. Dès 110 K, l'hydrogène est mobile dans le réseau.

Les essais de traction (limite élastique), de frottement interne, et les mesures de module élastique montrent que, pour les temps courts, les protons diffusent vers les dislocations stationnaires (créés par écrouissage), suivant des cinétiques en " $t^{2/3}$ " (COTTRELL). La migration de l'hydrogène vers les dislocations est donc bien une migration en volume dont l'énergie d'activation varie de 0,19 eV (frottement intérieur) à 0,24 eV + 0,03 eV (limite élastique). L'apparition, entre 140 et 180 K, de l'effet PROTEVIN LE CHATELIER confirme les expériences précédentes ; l'énergie de migration de l'hydrogène vers les dislocations 'neuves' non bloquées, est de $0,26 \pm 0,03$ eV.

Des expériences de résistivité actuellement en cours sont indiquées sur la figure 44 ; elles confirment la disparition de l'hydrogène en solution dans le réseau dès 90 K (chute de la résistance).

V.1.2. De 170 K à 200 K, l'hydrogène rassemblé sur les dislocations est encore peu mobile. Il bloque ces dernières dans leurs mouvements : l'effet PORTEVIN est très accusé et affecte toute la courbe de traction ; le métal perd une partie de sa ductilité, le module élastique est anormalement élevé ; le frottement intérieur est faible. L'hydrogène accumulé sur les dislocations peut réagir avec lui-même ou avec des interstitiels de nickel (ces derniers sont formés pendant l'écrouissage) ; il donne alors naissance à des paires (paire 'H - H' ou paire 'H - interstitiel') qui pourraient être responsables du 'pic' observé dans l'étape suivante.

V.1.3. De 200 K à 300 K, l'hydrogène est assez mobile pour ne plus bloquer les dislocations dans leurs mouvements. L'effet PORTEVIN disparaît, le module de cisaillement diminue, et un pic de relaxation à temps unique, lié à la diffusion de l'hydrogène, est mis en évidence par frottement intérieur (maximum à 230 K). Son énergie d'activation de 0,22 eV + 0,03 eV, proche de l'énergie de migration de l'hydrogène, incite à penser qu'il est la conséquence d'une réorientation sous contrainte, des paires indiquées dans le paragraphe précédent. D'autres expériences restent à faire, et ce n'est là qu'une hypothèse. La constante de relaxation associée à ce pic est faible : $\tau_0^{-1} = 10^6$ Hz (terme pré-exponentiel). Une anomalie identique a été observée par ARONS [72] dans le palladium hydrogéné (10^8 Hz).

CONCLUSION :

L'énergie d'activation de la diffusion de l'hydrogène à haute température (500 - 950 K) est de 0,41 eV. Elle n'est que de 0,23 ± 0,04 eV entre 110 K et 230 K. (La valeur de 0,23 eV est une moyenne entre les différents résultats. La précision des expériences est insuffisante pour distinguer plusieurs énergies). L'énergie de migration de l'hydrogène, ainsi que le facteur de fréquence correspondant, diminuent donc avec la température. Une telle anomalie de diffusion à basse température, a déjà été observée pour des métaux hydrogénés, comme le palladium (ARONS [85], [72]), le tantale (CANNELLI [69]), le niobium (ALEFELD [216]). Enfin comme pour l'hydrogène, le carbone dans le nickel diffuse vers les dislocations stationnaires (limite élastique [182]) ou mobiles (effet PORTEVIN [134]), avec une énergie très inférieure à celle de la diffusion en volume (cf. tableau VII).

V.2. INTERPRETATIONS POSSIBLES DE LA DIFFUSION ANORMALE DE L'HYDROGENE A BASSE TEMPERATURE (110 K - 230 K).

Comme nous venons de le voir, à basse température, l'énergie de migration de l'hydrogène (0,23 eV) est très inférieure à celle (0,41 eV) trouvée au-dessus de 500 K. De plus, dans l'expression de la loi d'ARRHENIUS exprimant le temps de relaxation pour la diffusion de l'hydrogène, le terme pré-exponentiel τ_0^{-1} est très faible (10^6 Hz) au-dessous de 300 K. Nous envisageons deux explications dans la suite de ce chapitre:

- La diffusion des protons dans le champ de force des dislocations,
- La diffusion quantique de l'hydrogène entre 100 K et 200 K.

V.2.1. Diffusion d'un défaut ponctuel dans le champ de forces d'une dislocation.

Les expériences décrites ici au-dessous de 300 K, sont toutes relatives à la diffusion de l'hydrogène au voisinage des dislocations. L'énergie d'activation apparente mesurée : 0,23 eV est plus faible que l'énergie de migration "classique" de l'hydrogène dans le nickel (0,41 eV). Cette diminution pourrait être causée par le champ de contrainte des dislocations dans lequel se déplacent les atomes d'hydrogène.

Après avoir brièvement rappelé quelques résultats expérimentaux antérieurs à cette étude, ainsi que certaines conclusions du modèle de BIRNBAUM [269], nous étudierons les cas particulier de l'hydrogène dans le nickel. Nous verrons alors qu'une aussi grande diminution de l'énergie de migration de l'hydrogène (50 %) est difficilement attribuable à la présence de la contrainte hydrostatique des dislocations coins.

V.2.1.1. Rappels de quelques résultats expérimentaux antérieurs à cette étude.

Sous pression hydrostatique, le coefficient de diffusion d'un défaut ponctuel est fortement modifié (HUDSON [263]). Cette pression hydrostatique peut provenir du champ de force d'une dislocation qui diminue alors l'énergie de migration du défaut ponctuel [264]. Dans le cas du cuivre, par exemple KOEHLER [265] a calculé une variation de 10 %, pour l'énergie de migration d'une lacune, dans le champ de force d'une dislocation coin. Pour les bilacunes [266] dans l'or, elle peut être de plus de 5 % [268]. Enfin dans le cuivre, le champ de contrainte d'une lacune proche d'un interstitiel abaisse de 0,07 eV, l'énergie de migration de l'interstitiel (0,12 eV) [265], [267].

Il pourrait en être de même, dans le nickel, pour l'hydrogène diffusant au voisinage des dislocations.

V.2.1.2. Le modèle de BIRNBAUM.

BIRNBAUM [269] a étudié l'influence de la contrainte hydrostatique sur l'énergie d'activation d'un défaut ponctuel se déplaçant dans le champ de force d'une dislocation coin. L'annexe X donne les bases de départ du calcul dont les résultats conduisent aux trois conclusions suivantes :

1° Le champ de force des dislocations ne modifie pas la forme des cinétiques ; la loi de COTTRELL en " $t^{2/3}$ " est retrouvée. Ceci justifie les lois de vieillissement trouvées par frottement intérieur ou par essai de traction, même dans l'hypothèse envisagée ici.

2° L'énergie de migration d'un défaut ponctuel dans le champ de force d'une dislocation est inférieure à son énergie de migration dans le cristal parfait. Cette différence sera d'autant plus grande que le volume de migration du défaut ponctuel (ΔV_m) est élevé ; ce qui est le cas de l'oxygène et de l'azote dans le vanadium, ou des lacunes dans le cuivre et l'or. Par contre, pour le carbone et l'azote dans le fer, ΔV_m est petit ; la diffusion de ces interstitiels est identique, si l'on a affaire à une diffusion dans un champ de force ou non (cf. tableau VII).

3° La vitesse avec laquelle les défauts ponctuels sont "capturés" par les dislocations, change suivant qu'il s'agit d'un interstitiel ou d'une lacune. Par rapport aux cinétiques décrites par BULLOUGH (cf. Annexe IV) , les interstitiels sont accélérés par la contrainte hydrostatique, tandis que les lacunes sont freinées.

V.2.1.3. Le cas de l'hydrogène dans le nickel.

Les expériences de diffusion de l'hydrogène au-dessous de 300 K, décrites ici, ont toujours été tentées dans le champ de contraintes des dislocations.

D'après l'Annexe X, l'énergie apparente mesurée ($U = 0,23$ eV) serait une énergie moyenne obtenue pour $r = \bar{r}$ (cf. Annexe X). La différence

entre les 2 énergies d'activation (dans le réseau parfait et au voisinage des dislocations), $'0,41 - 0,23 = 0,18 \text{ eV}'$, est donc égale à $W'_m \cdot b/r$. En prenant une distance $\bar{r} = 2b$, aussi petite que possible (rayon du cœur de la dislocation), nous calculons W'_m et par suite le volume de migration ΔV_m du proton, soit $0,3 b^3$. Cette valeur est déjà très élevée pour une distance $\bar{r}$ aussi faible.

CONCLUSION :

La diminution de l'énergie de migration de l'hydrogène diffusant au voisinage des dislocations peut être causée par les contraintes hydrostatiques de ces dislocations. Cette hypothèse semble peu probable, vu la forte valeur du volume de migration du proton, qu'elle nécessite. Elle ne peut cependant pas être rejetée ; elle est transposable au cas du carbone dans le nickel.

Des expériences de diffusion de l'hydrogène sous pression hydrostatique devraient permettre d'évaluer un volume de migration du proton, très élevé. De plus, si l'hypothèse de paires "H-H" est exacte, celles-ci pourraient se former au sein de la matrice parfaite d'alliages Ni-H à fortes teneurs en hydrogène. (Dans le cas exposé ici, ces paires ne se forment qu'au voisinage des dislocations d'où une énergie de réorientation faible de ces paires $\simeq 0,22 \text{ eV}$). Un pic de relaxation identique à celui trouvé ici, devrait être observé. Son énergie d'activation serait proche de $0,41 \text{ eV}$, puisqu'il s'agit d'une réorientation de paires dans un cristal parfait, loin de toute dislocation.

V.2.2. Diffusion quantique de l'hydrogène.

La diminution de l'énergie d'activation pour la diffusion de l'hydrogène à basse température ($0,23 \text{ eV}$ au lieu de $0,41 \text{ eV}$) peut être expliquée par un effet quantique.

La deuxième partie de ce chapitre discute de la diffusion quantique de l'hydrogène dans les métaux. Après avoir rappelé quelques "anomalies" de diffusion des protons dans les métaux (parag. V.2.2.1.), nous montrerons dans le cas de l'hydrogène, les faiblesses des modèles de diffusion

classique, basés sur le saut d'atomes au-dessus d'une barrière de potentiel (parag. V.2.2.2.). Nous ferons appel, alors, à la diffusion quantique (parag. V.2.2.3.), où l'hydrogène est tout d'abord excité, par activation thermique, dans un état énergétique supérieur à celui du niveau fondamental. Le proton traverse ensuite la barrière de potentiel par effet tunnel, à partir de l'état excité. Cette analyse permet d'expliquer une diffusion activée thermiquement des protons dans un métal, avec une énergie d'activation et un facteur de fréquence décroissant avec la température.

Nous appliquons, ensuite, les résultats de ce modèle au cas du nickel hydrogéné (parag. V.2.2.4.).

V.2.2.1. Observations expérimentales relatives à la diffusion quantique de l'hydrogène dans les métaux.

La diffusion de l'hydrogène et du deutérium a été très étudiée dans les métaux cubiques centrés comme : le Nb [68] [69] [82] [83] [270] [216], le V [216], le Ta [216] [69], le Fer [214] et dans les structures cubiques à faces centrées : comme le Pd [81] [85] [72] [84], le nickel [33] [42] [109] [43] [26] et le cuivre [43]. On constate parfois une dispersion dans les résultats expérimentaux (Nb), à cause de la pureté du métal [271] et de la concentration en hydrogène, variables d'un auteur à un autre [71] [271].

Cependant il est possible de tirer les conclusions suivantes :

1° Un effet isotopique anormal. Le rapport des coefficients de diffusion D_H/D_D des deux isotopes est différent de $\sqrt{2}$ ($D_D/D_H = 500$ dans le fer : HELLER [214]). Il tend vers cette valeur aux températures élevées où l'hydrogène retrouve un comportement "classique". En général, pour les métaux cubiques centrés ce rapport est supérieur à $\sqrt{2}$ [216] ; pour les cubiques à faces centrés il leur est inférieur (nickel [109], palladium [87] et [72]). Cet effet isotopique provient principalement de la variation de l'énergie d'activation avec la masse de la particule diffusante [216], le facteur de fréquence (D_0) restant à peu près invariant.

2° A basse température, le coefficient de diffusion ne suit pas la loi d'ARRHENIUS : l'énergie de migration et le facteur pré-exponentiel (τ_0^{-1}) diminuent simultanément avec la température. Par exemple dans PdH (β), des mesures de résonance magnétique nucléaire [272] [273], de frottement interne et de traînage mécanique (ARONS [85] [72]) montrent que l'énergie de diffusion du proton qui est de 0,22 eV au-dessus de 250 K, diminue au-dessous de cette température, pour devenir égale à 0,14 eV à 60 K. Simultanément, le facteur pré-exponentiel (τ_0^{-1}) décroît jusqu'à 10^8 Hz.

Des métaux cubiques centrés comme Nb, V, Ta [83] [216] donnent des résultats identiques [69] [82] ; le terme pré-exponentiel peut atteindre 10^9 Hz. Tout particulièrement dans le Nb [216], deux énergies de migration de proton sont bien mises en évidence : 0,106 eV au-dessus de 300 K et 0,068 eV au-dessous de cette même température.

V.2.2.2. Diffusion "classique" par saut au-dessus d'une barrière de potentiel.

Après avoir rappelé brièvement le "point de départ" et les conclusions des analyses d'EBISUZAKI [109] et de LE CLAIRE [276], nous verrons les limites de ces modèles.

Ceux-ci se basent sur l'équation classique de la diffusion [274] [275], permettant le calcul de la fréquence de saut τ^{-1} de la particule diffusante entre deux sites stables. Si le corps contient N atomes et si E_0 est la hauteur de la barrière de potentiel, le passage d'un site stable au voisin se fait à la fréquence τ^{-1} :

$$\tau^{-1} = \frac{\prod_{i=2}^{3N} f(h \nu'_i / kT)}{\prod_{i=1}^{3N} f(h \nu_i / kT)} \frac{kT}{h} \exp \left(-\frac{E_0}{kT} \right)$$

ν_i et ν'_i sont les fréquences propres de vibration des atomes, respectivement dans l'état stable et dans l'état activé. Les fonctions f sont les fonctions de partition relatives à chaque mode de vibration.

Le calcul se base ensuite sur deux hypothèses [276] :

- La température est suffisamment élevée pour que $kT \gg h\nu$, ν étant l'une des fréquences ν_i définies précédemment.
- L'atome d'hydrogène est assez léger pour supposer que pendant chaque saut du proton, les atomes de nickel sont fixes [278].

Puisque $kT \gg h\nu$, les fonctions de partition se développent en série ; les deux premiers termes seront seulement utilisés :

$$f(h\nu/kT) \simeq \frac{kT}{h\nu} \left[1 - \frac{1}{24} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \right]$$

Il est alors possible de calculer le rapport des fréquences de saut (τ^{-1}) de l'hydrogène et du deutérium.

Les résultats des analyses de LECLAIRE et EBISUZAKI sont convergents :

- 1° Le coefficient de diffusion de l'hydrogène ne suit pas la loi d'ARRHENIUS. Une légère courbure de la courbe doit se faire sentir lorsque la température diminue.
- 2° L'effet isotopique provient principalement de la variation de l'énergie d'activation de la particule diffusante avec sa masse ; le facteur de fréquence est déterminé uniquement par le mouvement des atomes du solvant [277].

CONCLUSION DU PARAGRAPHE V.2.2.2. :

Nous avons donc ici une extension de la théorie classique de la diffusion où seulement les deux premiers termes du développement en série des fonctions de partition sont conservés. Les modèles exposés ici expliquent déjà certaines constatations expérimentales citées dans le paragraphe précédent [276] ; mais ces analyses ne sont valables que lorsque $kT > h\nu$ c'est-à-

dire aux températures supérieures à la température de DEBYE. Pour le nickel celle-ci vaut 470 K [299] et est bien plus élevée que la température des expériences décrites dans les chapitres III et IV (de 100 K à 200 K). L'extension de la théorie classique exposée ici ne peut donc pas rendre compte de nos expériences sur le nickel.

Remarque : ALEFELD [279] a aussi décrit de façon classique le mouvement d'un proton dans un puits de potentiel, en le considérant comme un oscillateur harmonique, avec des niveaux d'énergie quantifiée. Ce modèle peut être étendu au-dessous de la température de DEBYE et explique la variation de l'énergie de migration de la particule en mouvement, avec la masse de l'isotope considéré [278] [280].

V.2.2.3. Mécanisme de diffusion par "effet tunnel" couplé à un processus thermiquement activé - Cas général.

Nous ne donnerons ici que les lignes directrices des modèles proposés, et nous montrerons ensuite que les résultats expérimentaux décrits dans le paragraphe V.2.2.1. peuvent être expliqués par ces modèles. Le cas du nickel sera abordé dans le paragraphe suivant (V.2.2.4.).

Soit un atome d'hydrogène dans un puits de potentiel. Il est considéré comme un oscillateur dont les différents niveaux d'énergie sont définis par U_i . La probabilité d'occupation du niveau "i" d'énergie U_i est :

$$\frac{\exp (- U_i / kT)}{\sum_i \exp (- U_i / kT)}$$

Le problème consiste à calculer la fréquence de saut τ^{-1} d'un proton pour passer d'un site stable au voisin. Le proton est tout d'abord "excité" à un niveau "i" d'énergie U_i par activation thermique, puis il traverse par "effet tunnel" la barrière de potentiel séparant les 2 états stables et voisins. Le franchissement de la barrière se fait à partir de l'état excité i ; le proton peut donc passer l'obstacle avec une énergie U_i inférieure à l'énergie maximale de la barrière de potentiel.

La probabilité de passage d'un puits de potentiel au voisin en passant par l'état excité "i" est le produit de la probabilité d'occupation de l'état "i", par le coefficient de transparence T_i de "l'effet tunnel" (cf. figure 45) :

$$T_i \frac{\exp - U_i / kT}{\sum_i \exp - U_i / kT}$$

Enfin, si le passage peut se faire par plusieurs niveaux "i", la fréquence de saut cherchée τ^{-1} s'écrit :

$$\tau^{-1} = \sum_i v_i T_i \frac{\exp (- U_i / kT)}{\sum_i \exp (- U_i / kT)} \quad (15)$$

v_i représente une fréquence de vibration. Lorsque la température n'est pas trop élevée, l'état fondamental d'énergie U_0 est l'état le plus peuplé et :

$$\sum_i \exp - U_i / kT \simeq \exp - U_0 / kT \quad (16)$$

Les équations (15) et (16) conduisent alors à :

$$\tau^{-1} = \sum_i v_i T_i \exp \frac{-(U_i - U_0)}{kT} \quad (17)$$

Enfin, d'après la méthode B.K.W., le coefficient de transmission T_i d'une particule d'énergie U_i , traversant une barrière de potentiel de forme $U(x)$, x étant un paramètre géométrique, est de la forme :

$$T_i = \exp \left(- \frac{4 \pi}{h} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m (U(x) - U_i)} dx \right) \quad (18)$$

avec

$$U(x_1) = U(x_2) = U_i$$

Les égalités (17) et (18) montrent qu'à une température T donnée, le coefficient de transmission T_i croît lorsque l'on passe d'un niveau U_i au niveau plus énergétique U_{i+1} , tandis que la population décroît. Nous avons donc ici deux effets agissant en sens inverse, sur la valeur de τ^{-1} .

Par la suite nous ferons l'hypothèse suivante qui sera justifiée dans le cas du nickel : à une température T parmi les niveaux " i " contribuant à la "conduction" des protons, un seul niveau $i = I$, d'énergie U_I intervient principalement dans le phénomène de transport de l'hydrogène.

Parmi les niveaux " i " excités à la température T , le niveau I est celui qui a l'énergie la plus grande : U_I .

L'équation (17) devient :

$$\tau^{-1} = \nu T_i \exp \frac{-(U_I - U_0)}{kT} \quad (19)$$

ν est une fréquence de vibration du proton ; U_0 est l'énergie de l'état fondamental ; U_I est l'énergie du niveau I contribuant principalement à la conduction des protons ; T_I est le coefficient de transmission pour l'énergie U_I .

Explication des expériences décrites dans le paragraphe V.2.2.1.

Les deux constatations expérimentales décrites au paragraphe V.2.2.1. s'expliquent qualitativement par l'équation (19).

1° La diminution de l'énergie de migration de l'hydrogène ainsi que du facteur pré-exponentiel ($\tau_0^{-1} = \nu T_I$) avec la température (cf. équation 19).

En effet, lorsque la température décroît, l'activation thermique devenant moins "efficace", l'énergie U_I diminue et par suite il en est de même de T_I , donc du terme pré-exponentiel (cf. équation 18).

Certaines expériences sont en faveur de ce modèle. La différence $U_I - U_0$ peut être mesurée par diffusion inélastique des neutrons. Ainsi pour Nb et Ta, cette différence entre le premier état excité ($I = 1$) et le

niveau fondamental (U_0) est respectivement de 0,114 eV [280] et 0,145 eV [278]. La diffusion se fait par "effet tunnel", par l'intermédiaire du premier niveau d'énergie, puisque la migration de l'hydrogène nécessite respectivement : 0,106 eV et 0,140 eV [216] (effet GORSKI).

Pour le système PdH α , l'énergie de migration du proton est de 0,16 eV à 600 K [81], tandis que le premier niveau se trouve à 0,056 eV [284] de l'état fondamental : la diffusion se ferait par l'intermédiaire d'un niveau d'énergie élevé, le troisième par exemple.

2° L'effet isotopique : Dans les métaux cubiques centrés, l'énergie de migration plus élevée du deutérium est attribuée à l'excitation d'un état plus énergétique que celui de l'hydrogène ($U_I^D > U_I^H$). L'invariance isotopique du terme pré-exponentiel ($\tau_0^{-1} = \nu T_I$) proviendrait des effets opposés de la masse et de la largeur de la barrière à traverser, sur le facteur T_I (cf. [272]) (cette largeur est plus faible pour le deutérium que pour l'hydrogène).

Remarque : Le modèle exposé précédemment ne tient compte que de la propagation des protons suivant une seule dimension. Des calculs plus raffinés [281] à [283] sont basés sur l'étude du mouvement des protons dans un espace à trois dimensions, en présence d'un potentiel périodique. Il est montré alors que pour les protons, un système de bandes d'énergie est possible comme dans le cas des électrons dans les métaux.

CONCLUSION DU PARAGRAPHE V.2.2.3.

La diffusion quantique de l'hydrogène dans les métaux est actuellement hypothétique, malgré la coïncidence frappante de certains faits expérimentaux avec la théorie. Dans certains cas, de très grandes différences [69], [82] sont observées entre les coefficients de diffusion de l'hydrogène D_H et du deutérium D_D , mais les modèles proposés expliquent difficilement ces variations.

La dérivation par rapport à la loi d'ARRHENIUS, du coefficient de diffusion est bien établie expérimentalement dans deux cas seulement :

Pd [85] et Nb [216]. Parmi les autres systèmes étudiés, en particulier pour le fer hydrogéné [où un effet quantique peut être attendu puisque D_D/D_H est voisin de 500 [214] et que l'énergie de migration de l'hydrogène est très faible (0,076 eV - WERT [88])] aucune courbure de la droite d'ARRHENIUS n'apparaît aux basses températures [88].

Il faudrait que les théories quantiques qui expliquent les anomalies de diffusion de l'hydrogène dans certains métaux, montrent également, pourquoi aucun effet de même type n'est décelable dans le fer par exemple.

La distorsion du réseau [285] [286] autour de l'atome d'hydrogène, ainsi que la présence d'impuretés dans le métal doivent modifier les résultats des modèles précédents. Elles sont peut-être à l'origine des difficultés rencontrées [111]. Comme le fait remarquer ALEFELD [71], l'obtention de métaux très purs est vivement souhaitée pour mieux comprendre expérimentalement, la diffusion de l'hydrogène aux basses températures.

V.2.2.4. Diffusion par effet tunnel dans le nickel.

Nous allons appliquer ici les résultats du paragraphe précédent, au cas du nickel hydrogéné ; les principaux résultats sont illustrés par la figure 45.

L'effet tunnel, dans les métaux cubiques à faces centrées, semble moins probable que dans les structures cubiques centrées [109], [283], [281]. En effet, pour les premiers, la diffusion se fait entre les sites tétraédriques [287], [278], avec une énergie élevée (0,4 eV), tandis que pour les seconds, la diffusion entre sites octaédriques [81], [288], [289] nécessite une énergie plus faible (0,1 eV). Cependant récemment, ARONS [85] [72] a montré que, dans le palladium, un effet quantique est possible, vers 100 K. Un raisonnement analogue dans le nickel, expliquerait les deux énergies d'activation trouvées : 0,41 eV et 0,23 eV, ainsi que la faible valeur du facteur pré-exponentiel à basse température.

Hypothèses :

1° Les atomes d'hydrogène situés dans les puits de potentiel du réseau sont considérés comme des oscillateurs, ayant plusieurs niveaux d'énergie. Chaque puits de potentiel est centré sur un site octaédrique du réseau du nickel ; en effet il a été montré que dans le système NiH_α , l'hydrogène migre directement d'un site octaédrique à un autre [26] [109]. Il en est d'ailleurs de même pour le système PdH_α [290]. La largeur maximale $2a$ de la barrière est donc de $2,5 \text{ \AA}$: distance entre deux sites octaédriques.

2° Ne connaissant pas la forme du mur de potentiel, nous avons étudié le cas d'une barrière triangulaire $n = 3/2$ et d'une barrière parabolique $n = 1$.

3° Nous prendrons l'énergie du niveau fondamental U_0 comme origine des énergies.

4° Nous supposons un système à deux niveaux d'énergie ; l'un est situé au sommet de la barrière de potentiel séparant deux positions octaédriques voisines, son énergie est $U_m = 0,41 \pm 0,03 \text{ eV}$; l'autre a pour valeur $U = 0,23 \pm 0,04 \text{ eV}$. La quantité $h\nu$ (ν fréquence de vibration de l'atome d'hydrogène) vaut $0,116 \pm 0,004 \text{ eV}$ puisque $\nu = 1\,350 \pm 50 \text{ K}$ d'après EBISUZAKI [109]. Pour un oscillateur, la différence entre deux niveaux d'énergie consécutifs est égale à $h\nu$, ce qui est vérifié dans notre cas, compte tenu de l'incertitude des mesures sur U et U_m .

5° Les niveaux d'énergie inférieure à $0,23 \text{ eV}$ peuvent être excités mais ils n'interviennent pas dans notre problème. Cette dernière hypothèse sera justifiée par la suite ; elle est néanmoins fondée, puisque la probabilité de passage par effet tunnel augmente exponentiellement avec la largeur de la barrière à franchir.

Calcul des fréquences de saut.

Compte tenu du paragraphe V.2.2.2. et des hypothèses précédentes, le mécanisme de transfert des protons d'un site octaédrique à un autre est le suivant :

L'hydrogène est "excité" par activation thermique :

1) Soit au niveau d'énergie $U_m = 0,41$ eV et passe la barrière de potentiel de façon classique. La fréquence de saut d'un site octaédrique au voisin, par l'intermédiaire du niveau $U_m = 0,41$ eV, est :

$$\tau_{0,41}^{-1} = \nu \exp - \frac{0,41}{kT}$$

2) Soit au niveau $U = 0,23$ eV ; le passage du mur de potentiel se fait par "effet tunnel" avec le coefficient de transmission $T_{0,23}$, donné par l'équation (18). La fréquence de saut d'un puits de potentiel au voisin est pour ce mécanisme seul :

$$\tau_{0,23}^{-1} = \nu T_{0,23} \exp - \frac{0,23}{kT}$$

D'après l'équation (17), la fréquence de saut d'un proton d'un site octaédrique à un autre, compte tenu du passage possible par l'un ou l'autre des deux états excités (0,41 eV et 0,23 eV) est :

$$\tau^{-1} = \tau_{0,41}^{-1} + \tau_{0,23}^{-1}$$

Pour une barrière triangulaire représentée sur la figure 45, deux cas extrêmes sont possibles :

1) A HAUTE TEMPERATURE : ($T = 500$ K), le transfert des protons se fait uniquement par le niveau $U_m = 0,41$ eV puisque $\tau_{0,41}^{-1} \gg \tau_{0,23}^{-1}$ (en effet $\tau_{0,41}^{-1} \approx 10^{-4} \nu$ et $\tau_{0,23}^{-1} \approx 10^{-8} \nu$). L'énergie d'activation pour la diffusion des protons est alors :

$$U_m = 0,41 \text{ eV}$$

et le terme pré-exponentiel vaut :

$$\tau_o^{-1} = \nu \approx 2,8 \cdot 10^{13} \text{ Hz} \quad (\text{EBISUZAKI [109]})$$

Dans ce cas nous avons affaire à une diffusion classique des protons où la loi d'ARRHENIUS est vérifiée ($T > 500$ K ; cf. chapitre II).

2) A BASSE TEMPERATURE : ($T = 100$ K), le mouvement de l'hydrogène se fait uniquement par l'intermédiaire du niveau inférieur $U = 0,23$ eV ; la population du niveau supérieur $U_m = 0,43$ eV n'est plus assez dense pour permettre une "conduction" notable. En effet $\tau_{0,41}^{-1} \ll \tau_{0,23}^{-1}$ ($\tau_{0,41}^{-1} = \nu \cdot 10^{-21}$ et $\tau_{0,23}^{-1} = \nu \cdot 10^{-18}$). La température de 100 K a été prise à titre d'exemple, mais déjà à cette température, l'expérience montre que les protons sont "gelés" dans le réseau.

A basse température l'énergie d'activation pour la diffusion de l'hydrogène est :

$$U = 0,23 \text{ eV}$$

et le terme pré-exponentiel est faible (pour $\nu = 2,8 \cdot 10^{13}$ Hz [109]) :

$$\tau_o^{-1} = \nu T_{0,23} \approx 10^7 \text{ Hz}$$

Cette valeur est supérieure à celle trouvée pour le pic de relaxation (cf. chapitre IV) : où $\tau_0^{-1} = 10^6$ Hz.

Illustration des résultats.

Ces résultats sont illustrés sur la figure 45. En effet, pour un proton ne pouvant traverser une barrière de potentiel uniquement par l'intermédiaire d'un seul état excité d'énergie U, la fréquence de saut τ^{-1} est :

$$\tau^{-1} = \nu \exp \left[- \frac{U}{kT} - A \left(1 - \frac{U}{U_m} \right)^n \right]$$

Cette équation est établie à partir de (19) en posant $U = U_I$ et en calculant le coefficient de transmission pour une barrière triangulaire ($n = \frac{3}{2}$) par exemple :

$$T_I = \exp - A_t \left(1 - U/U_m \right)^{3/2} \quad \text{avec} \quad A_t = \frac{16\pi a}{3h} \sqrt{2 m U_m}$$

ou pour une barrière parabolique : ($n = 1$) :

$$T_I = \exp - A_p \left(1 - U/U_m \right) \quad \text{avec} \quad A_p = \frac{2\pi^2 a}{h} \sqrt{2 m U_m}$$

Dans les équations précédentes, ν représente une fréquence de vibration du proton ; $A = A_t$ ou A_p suivant la forme du mur de potentiel choisi ; m est la masse du proton ; $2a$: la largeur maximale de la barrière de hauteur U_m .

La figure 45 représente (courbes en trait plein), pour un type de barrière donné ($n = 3/2$ barrière triangulaire ; $n = 1$ barrière parabolique), la variation du logarithme de la probabilité de transition, du proton, d'un site octaédrique à un autre (soit $X = - U/kT - A \left(1 - U/U_m \right)^n$), en fonction de l'énergie U du proton à l'état excité. Trois remarques découlent de l'observation des courbes en trait plein :

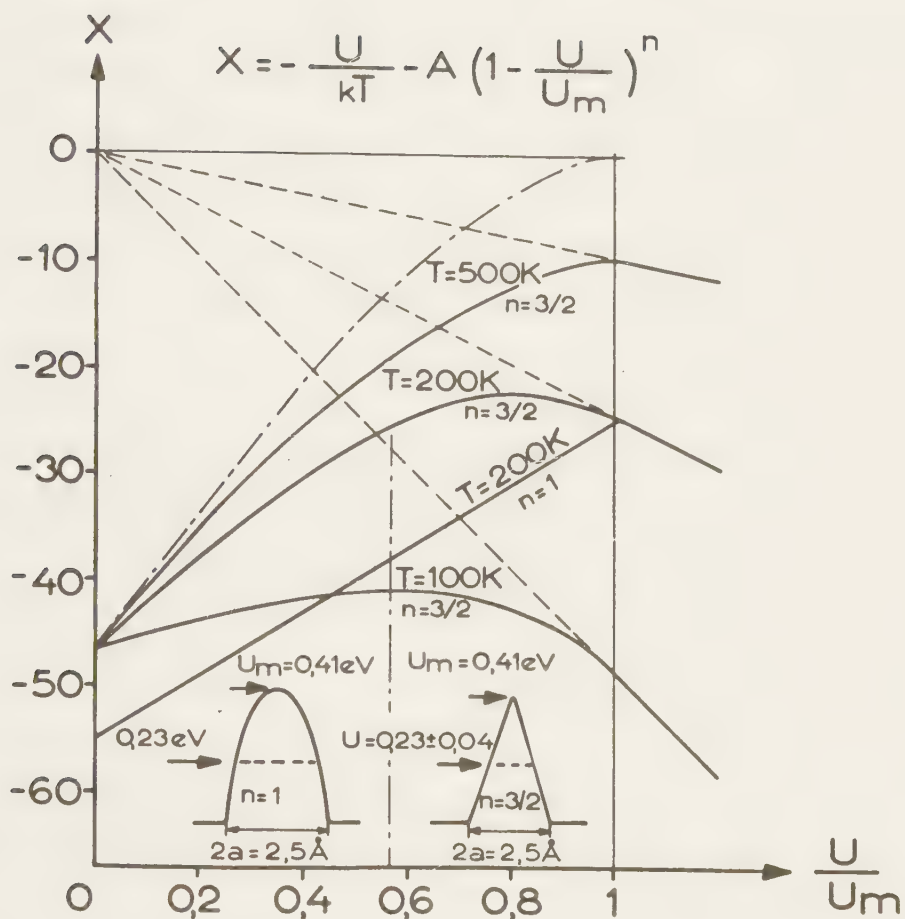


Figure 45 EFFET TUNNEL DANS LE NICKEL

(probabilité de transition en fonction de l'énergie U de la particule incidente, pour des différentes formes de barrière de potentiel).

1° "A" est inférieur ou égal à 47, ce qui rend très peu probable "l'effet tunnel" à partir du niveau fondamental ($U = 0$).

2° Pour une barrière triangulaire seulement, les courbes en trait plein peuvent présenter un maximum. Entre 100 K et des températures légèrement supérieures à 200 K, la transmission des protons d'un puits de potentiel à un autre est plus probable par "effet tunnel" (par l'intermédiaire de l'état excité $U < U_m$) que par saut au-dessus de la barrière. La probabilité maximale (maximum de la courbe) se déplace vers les faibles énergies lorsque la température croît.

3° Si le maximum de la courbe est voisin de l'état fondamental (ce qui est le cas au-dessous de 100 K), l'activation thermique n'existe plus ; la diffusion, si elle est possible, est athermique.

Justification de la cinquième hypothèse :

Considérons un niveau d'énergie inférieure à 0,23 eV, soit arbitrairement 0,1 eV. Un calcul identique à celui décrit précédemment montre que la fréquence de saut $\tau_{0,1}^{-1}$ d'un proton d'un site octaédrique à un autre, par l'intermédiaire du niveau 0,1 eV, est très faible. Si la température est supérieure à 100 K, on a toujours pour une barrière triangulaire $\tau_{0,1}^{-1} \ll \tau_{0,23}^{-1}$. En effet à 100 K, $\tau_{0,1}^{-1} = \nu 10^{-20}$ et $\tau_{0,23}^{-1} = \nu 10^{-18}$. Cette remarque justifie la cinquième hypothèse qui est confirmée par l'observation de la figure 45 (courbe relative à $T = 100$ K).

V.3. CONCLUSION DU CHAPITRE V.

La faible énergie de migration de l'hydrogène dans le nickel (0,23 eV), par rapport à la valeur communément admise 0,41 eV est explicable qualitativement de deux manières :

- Le déplacement de l'hydrogène sous l'effet de la contrainte hydrostatique des dislocations (dilatation), nécessite une énergie d'activation

plus faible que si l'atome se propageait dans un milieu sans contrainte. Etant donnée la forte diminution de l'énergie d'activation (50 %), cette hypothèse exige un volume de migration très grand. Des expériences de diffusion sous pression hydrostatique devraient être particulièrement intéressantes.

- Un effet quantique. Le modèle de diffusion par "effet tunnel", utilisé ici est très rudimentaire, puisqu'il ne tient compte que d'un mouvement dans une seule direction, et que la forme de la barrière de potentiel entre deux positions stables est inconnue. Cependant si celle-ci est assez "pointue", la propagation de l'hydrogène par "effet tunnel", couplée à un mécanisme thermiquement activé, est réalisable entre 100 K et 200 K. C'est dans cette région de température, qu' expérimentalement, nous trouvons une énergie de migration du proton et un facteur de fréquence faibles.

L'effet isotopique devrait être étudié dans la même gamme de température.

Il est intéressant de constater que cette possibilité de diffusion quantique bien que très incertaine, s'étend au palladium (ARONS [85], [72]) et au niobium (ALEFELD [216]), au-dessous de 300 K. En général, les propriétés du palladium et du nickel vis-à-vis de l'hydrogène sont très voisines.

Enfin nous avons vu que le carbone dans le nickel présentait des anomalies de diffusion, à basse température, analogues à celle de l'hydrogène. Un effet quantique paraît difficile dans le cas du carbone, quoiqu'il ait été envisagé par FLYNN [286].

CHAPITRE VI

SYNTHESE DES RESULTATS

Les études portant sur les points suivants :

- la limite élastique,
- l'effet PORTEVIN LE CHATELIER
- le module élastique,
- la résistivité électrique et
- l'amortissement intérieur du nickel

conduisent à la même conclusion, à savoir que l'hydrogène est attiré par les dislocations/; ceci est en accord avec de récents résultats de microscopie électronique [291] et de diffraction des rayons X [292]. Il a été possible d'analyser les cinétiques de migration de l'hydrogène vers les dislocations ; elles nous ont permis de mettre en évidence une anomalie de diffusion de l'hydrogène à basse température. Aucune trace d'hydrure ne s'est révélée après des examens aux rayons X (cf chapitre I) et au microscope électronique.

VI. 1 - L'ENERGIE D'INTERACTION "DISLOCATION-HYDROGENE".

L'énergie d'interaction des dislocations et de l'hydrogène en phase α est notable puisqu'elle est de 0,15 eV . L'ordre de grandeur est raisonnable, lorsqu'on la compare aux 0,25 eV [212] trouvés par GIBALA dans le fer hydrogéné. Il s'agit d'une interaction à grande distance, variant en $1/r$, r étant la distance entre l'hydrogène et la dislocation considérée.

Cette attraction, par les dislocations, pourrait être due à un effet de taille malgré le faible rayon atomique (0,5 Å) de l'hydrogène. En effet, le volume de mise en solution de l'hydrogène dans un métal n'est pas négligeable . Pour le fer, il vaut 0,27 fois le volume atomique du fer [293] ; dans les métaux étudiés par ORIANI [293] , ce volume de mise en solution, rapporté

au volume atomique du solvant, varie de 0,18 (pour le palladium) à 0,42 ^[26] (pour le niobium).

Les hypothèses avancées par TETELMAN [5] et FARRELL [6], rejetant la possibilité d'une interaction hydrogène-dislocation, ne sont donc pas confirmées. Cette interaction joue un rôle important dans les problèmes de fragilisation par l'hydrogène, de limite élastique, d'anélasticité et de déformation plastique.

I. 2 - EFFET DE L'HYDROGENE SUR LE MOUVEMENT DES DISLOCATIONS AU-DESSOUS DE 300 K.

L'influence de l'hydrogène sur la mobilité des dislocations se fera sentir d'autant plus, que la vitesse de migration des protons est voisine de celle des dislocations, c'est-à-dire entre 110 K et 250 K. Après une déformation plastique pratiquée à 77 K, cinq régions de température apparaissent:

- 1°- Aux très basses températures, l'hydrogène "gelé" dans le réseau modifie peu les propriétés mécaniques du cristal.
- 2°- Dès 110 K, l'hydrogène devient assez mobile pour migrer vers les dislocations. Le frottement interne dû aux dislocations diminue de façon irréversible avec le temps, tandis que le module élastique croît. La résistivité électrique baisse, ce qui indique que la matrice s'appauvrit en hydrogène. Enfin, il apparaît sur les courbes de traction une discontinuité à la limite élastique, après un recuit entre 120 K et 150 K.

Nous avons affaire à un problème de "vieillissement statique", l'hydrogène diffuse vers les dislocations immobiles et les "épingles". Les cinétiques de vieillissement sont en $t^{2/3}$ (COTTRELL).

L'apparition de phénomène PORTEVIN-LE CHATELIER entre 140 K et 180 K est la manifestation du même effet : la température étant plus élevée, la vitesse de migration de l'hydrogène est suffisante pour permettre

une précipitation sur les dislocations en mouvement, c'est-à-dire le "vieillissement dynamique"

L'énergie d'activation pour la migration de l'hydrogène est anormalement basse et vaut :

$$U = 0,23 \pm 0,04 \text{ eV}$$

3°- Entre 170 K et 200 K, l'hydrogène rassemblé sur les dislocations est encore peu mobile, pour permettre un "épinglage" efficace de ces dernières. Le module élastique est élevé, le frottement interne est faible, l'amplitude de l'effet PORTEVIN et la perte de ductilité due à l'hydrogène sont maximales.

Au voisinage des dislocations, la présence d'interstitiels et la concentration élevée d'hydrogène (les atmosphères sont "saturées") pourraient permettre la formation de paires : "H - H" ou "H - nickel interstitiel". Des paires "H-H" ont été trouvées dans le palladium fortement hydrogéné (ARONS [72]). Après la déformation plastique initiale, la présence d'interstitiels autour des dislocations n'est pas incompatible avec les résultats de PERETTO [228] (énergie et migration 0,14 eV) et nos mesures de frottement intérieur. Ces paires sont peut-être responsables du pic de DEBYE observé dans l'étape suivante ; ce n'est là qu'une hypothèse qui demande à être confirmée par d'autres expériences.

4°- L' "ancrage" des dislocations n'est plus efficace entre 200 K et 300 K . La vitesse de migration de l'hydrogène s'élève, le frottement interne dû aux dislocations croît alors avec la température, tandis que le module diminue fortement. L'effet PORTEVIN-LE CHATELIER disparaît aux alentours de 230 K avec une énergie d'activation de 0,41 eV. A cette même température (230 K), un pic de relaxation à temps unique ($\tau_0^{-1} = 10^6 \text{ Hz}$; $U = 0,22 \text{ eV}$) a été découvert. Il est à remarquer que le terme préexponentiel est très faible.

Malgré quelques réserves (cf chapitre IV) , nous pensons que ce pic est dû à la migration de l'hydrogène dans le réseau puisqu'il n'existe pas en l'absence d'hydrogène, et que son énergie d'activation (0,22 eV) est proche de celle de la diffusion de l'hydrogène ($0,23 \pm 0,04$ eV). D'autre part, son mécanisme est en liaison avec le mouvement des dislocations puisqu'il apparaît lorsque l'effet PORTEVIN disparaît (230 K), et seulement après écrouissage.

L'hypothèse d'un pic de KOSTER [169] est peu vraisemblable, puisque son énergie d'activation (0,22 eV) diffère de celle de l'effet PORTEVIN (0,41 eV) . Elle ne peut cependant pas être rejetée. Ce pic pourrait provenir de la réorientation d'une des paires décrites précédemment, dans le champ de contraintes des dislocations en mouvement.

L'énergie d'activation du pic serait donc proche de celle de la diffusion de l'hydrogène. Par contre, pour l'effet PORTEVIN, les contraintes étant plus élevées, les dislocations s'arrachent des éléments "épingleurs" ; l'énergie à fournir : 0,41 eV est la somme de l'énergie de migration (0,23 eV) et de l'énergie d'interaction (0,15 eV) ; tel est le résultat de l'analyse de K E H [142] au sujet de l'effet PORTEVIN-LE CHATELIER.

Ce n'est là qu'une hypothèse assez hardie si l'on considère le manque d'informations expérimentales ; d'autres expériences restent à faire.

5°- Enfin, au-delà de 250 K, les "nuages" d'hydrogène rassemblés sur les dislocations s'évaporent. Ceci entraîne la disparition de l'effet PORTEVIN-LE CHATELIER.

L'action fragilisante de l'hydrogène, si elle est liée à un drafnage des protons par les dislocations en mouvement [4], devient donc de moins en moins sensible au fur et à mesure que la température s'élève.

VI. 3 - ANOMALIES DE LA DIFFUSION DE L'HYDROGENE A BASSE TEMPERATURE

Entre 500 K et 950 K , l'étude de la diffusion de l'hydrogène dans le nickel conduit à une énergie d'activation de 0,41 eV , très supérieure aux 0,23 eV obtenus entre 110 K et 230 K. A haute température, l'existence de "pièges", comme les dislocations ou les impuretés, ne peut^{pas} expliquer cette valeur très élevée de l'énergie d'activation. Cette différence entre les énergies d'activation pourrait provenir de :

- 1/- L'effet de la contrainte hydrostatique exercée par les dislocations.
- 2/- La diffusion de l'hydrogène par effet tunnel.

Dans les deux cas, les descriptions ne sont que qualitatives et restent seulement plausibles. Nous n'avons^{pas} pu développer l'aspect quantitatif en raison du grand nombre des paramètres inconnus.

- La première solution nécessite un volume de migration de l'hydrogène très élevé qui pourrait être déterminé par des mesures de diffusion sous pression hydrostatique. La similitude de comportement des systèmes NiH et NiC joue en faveur de cette première possibilité.
- La seconde solution, relative à la diffusion par effet quantique, prévoit une diminution de l'énergie d'activation et du facteur de fréquence D_0 entre 100 et 200 K. Il est intéressant de constater que le terme préexponentiel du pic de DEBYE observé à 230 K est anormalement faible. Cette deuxième hypothèse est cependant à considérer avec précaution car elle est très grossière ; notamment, la forme des barrières de potentiel reste inconnue.

Nous pouvons faire remarquer que des anomalies semblables à celles rencontrées dans le nickel sont observées par ARONS [72] [85] dans le palladium hydrogéné et par ALEFELD [216] dans le système niobium-hydrogène où intervient une diffusion par effet tunnel. L'étude de l'effet isotopique à basse température dans le nickel devrait permettre de préciser si la diffusion quantique de l'hydrogène peut être retenue ; l'analogie avec le palladium ne manque pas d'intérêt.

CONCLUSION GENERALE.

1 - Cette étude montre que l'hydrogène en solution solide dans le nickel (phase α) est attiré par les dislocations, contrairement aux hypothèses avancées par TETELMAN [5] et FARRELL [6]. L'énergie d'interaction des dislocations et de l'hydrogène est notable puisqu'elle est voisine de 0,15 eV/atome (cf. chapitre III). Elle est du même ordre de grandeur que celle des interstitiels courants (O-C-N) dans les métaux (0,1 eV à 0,3 eV).

2 - Cette interaction joue un rôle important dans les problèmes faisant intervenir le mouvement des dislocations. L'influence de l'hydrogène sur la mobilité des dislocations se fera sentir d'autant plus, que la vitesse de migration des protons est voisine de celle des dislocations ; c'est-à-dire entre 110 K et 250 K (cf. chapitres III et IV). C'est ce que confirme l'étude de la limite élastique, de l'effet PORTEVIN LE CHATELIER, du module élastique, de la résistivité électrique et de l'amortissement interne du nickel.

3 - L'action fragilisante de l'hydrogène, étant liée à un drainage des protons par des dislocations en mouvement, est maximum entre 110 K et 250 K. En effet au-dessous de 110 K, l'hydrogène est "gelé" dans le réseau et ne peut pas être transporté par les dislocations mobiles. D'autre part au-dessus de 250 K, l'activation thermique est suffisante pour éviter toute accumulation importante d'hydrogène autour des dislocations ("nuages") ; les dislocations mobiles drainent donc de moins en moins d'hydrogène au fur et à mesure que la température s'élève, ce qui diminue le caractère fragilisant de l'hydrogène.

4 - Bien qu'utilisant des techniques différentes, cette étude conduit aux mêmes résultats que ceux de ARONS (1969) dans le palladium hydrogéné, ou de ALEFELD (1970) dans le système niobium hydrogène : l'énergie d'activation et le facteur de fréquence D_0 relatifs à la diffusion de l'hydrogène, diminuent simultanément avec la température. Entre 500 K et 950 K, l'énergie de migration du proton dans le nickel est de 0,41 eV et le terme pré-exponentiel est voisin de 10^{13} Hz (τ_0^{-1}) (cf. chapitre II). Par contre, entre 100 K et 230 K, ces valeurs deviennent respectivement égales à 0,23 eV et 10^6 Hz (cf. pic de DEBYE dû à l'hydrogène - chapitre IV). Cette anomalie de diffusion peut être expliquée comme pour le palladium, par un effet quantique (cf. chapitre V). Une diffusion sous l'action de la contrainte hydrostatique des dislocations coins a été aussi envisagée pour expliquer la différence entre les deux énergies de migration ; cette deuxième hypothèse semble peu probable, vu le fort volume de migration du proton, qu'elle nécessite (cf. chapitre V).

EXPERIENCES SOUHAITABLES.

- 1) Irradiation d'échantillons de nickel hydrogéné pour faire apparaître un pic de frottement intérieur "interstitiel-hydrogène" à 230 K.
- 2) Pour des fortes concentrations d'hydrogène, rechercher l'existence d'un pic de DEBYE provenant de paires H-H.
- 3) Variation du pic de DEBYE observé à 230 K, en fonction de la densité de dislocations, de la concentration d'hydrogène et de la fréquence. Cette étude permettrait de choisir entre les deux mécanismes possibles : relaxation de paires ou effet KÖSTER.
- 4) Calcul de la force s'exerçant entre deux atomes d'hydrogène rassemblés au voisinage d'une dislocation. Une attraction serait en faveur de la création de paires "H-H".
- 5) Etude de l'effet isotopique sur la diffusion de l'hydrogène dans le nickel.
- 6) Diffusion de l'hydrogène sous pression hydrostatique. Le volume de migration doit être élevé.

ANNEXE I

CONTRAINTES ET DEFORMATIONS LORS D'UN ESSAI DE TORSION

Si l'on tord la partie supérieure d'un fil d'un angle θ par rapport à sa partie inférieure et si l et R sont respectivement la longueur et le rayon du fil ; en coordonnées cylindriques r, θ, z , les déplacements sont tels que :

$$u_r = 0$$

$$u_\theta = \theta r (z/l) \quad (\text{ici } \theta \text{ est un angle donné : l'angle de la torsion})$$

$$u_z = 0$$

Les déformations sont données par les relations :

$$\begin{cases} \epsilon_{rr} = \frac{\partial u_r}{\partial r} = 0 \\ \epsilon_{\theta\theta} = \frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} = 0 \\ \epsilon_{zz} = \frac{\partial u_z}{\partial z} = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} \epsilon_{\theta z} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial u_z}{\partial \theta} + \frac{\partial u_\theta}{\partial z} \right) = \frac{1}{2} \theta \frac{r}{l} \\ \epsilon_{rz} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_r}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial r} \right) = 0 \\ \epsilon_{r\theta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_\theta}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} - \frac{u_\theta}{r} \right) = 0 \end{cases}$$

La seule déformation existante est donc :

$$\epsilon_{\theta z} = \epsilon_{z\theta} = \frac{1}{2} \theta \frac{r}{l}$$

pour : $r = R$, la déformation ϵ sur la fibre extérieure est $\epsilon = \frac{1}{2} \theta \frac{R}{l}$

Les contraintes de cisaillement correspondantes sont :

$$\sigma_{\theta\theta} = \sigma_{zz} = \sigma_{rr} = \sigma_{rz} = \sigma_{r\theta} = 0$$

$$\sigma_{\theta z} = \sigma_{z\theta} = 2\mu \epsilon_{\theta z} = \mu \frac{\theta r}{l}$$

La valeur de cette contrainte pour $r = R$ sera telle que :

$$\sigma = \mu \frac{\theta R}{l} = 2\mu \epsilon$$

ANNEXE II

INTÉGRATION DE L'EQUATION DE FICK LORSQUE LE COEFFICIENT DE DIFFUSION VARIE DE FAÇON HYPERBOLIQUE AVEC LE TEMPS

Soit un cylindre de rayon R et de hauteur infinie. Tout point M à l'intérieur de ce cylindre est repéré en coordonnées semi-polaires (r, θ, z) . Compte tenu de la symétrie radiale et de la longueur infinie du cylindre, la coordonnée z ne joue aucun rôle dans la suite des calculs.

Soit C_0 la concentration initiale en hydrogène dans l'échantillon, et C celle à l'instant t . Le cylindre de nickel se trouvant constamment sous une pression de quelques 10^{-6} torr, nous avons les conditions suivantes :

$$\begin{aligned} C &= C_0, \quad \forall r \in [0, R] \quad \text{pour } t = 0 \\ C &= 0 \quad \text{pour } r = R, \quad \forall t > 0 \end{aligned}$$

- Il faut d'autre part que la concentration C reste bornée, $\forall t$.

- Si le processus de diffusion est le phénomène le plus lent, la concentration $C(r; \theta; t)$ en un point M du cylindre est donnée à tout instant par la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial C(r, \theta, t)}{\partial t} = D(t) \nabla^2 C(r, \theta, t)$$

C étant la concentration en hydrogène en un point M quelconque du cylindre à l'instant t , et D le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le nickel, fonction unique de t par l'intermédiaire de la température T suivant la loi :

$$D(t) = D_0 \exp \left(- \frac{U}{kT(t)} \right)$$

avec U énergie d'activation du processus de diffusion et D_0 facteur de fréquence.

Cette relation précédente conduit à définir un nouveau temps u tel que :

$$u = \int_0^t \exp \left(- \frac{U}{kT(\tau)} \right) d\tau \quad (1)$$

La deuxième équation de Fick devient :

$$\frac{\partial C(r, \theta, u)}{\partial u} = D_0 \nabla^2 C(r, \theta, u) \quad (2)$$

Nous retrouvons une équation différentielle classique qui se résout en séparant les variables :

$$C = R(r) U_1(u)$$

Le problème étant de révolution par rapport à l'axe du cylindre, C est indépendant de θ . L'équation (2) devient en exprimant le Laplacien en coordonnées

cylindriques :

$$\frac{1}{D_o} \frac{U_1'}{U_1} = \frac{1}{R} \left(R'' + \frac{1}{r} R' \right) \quad (3)$$

Chaque membre de cette équation différentielle est égal à une même constante $-\alpha^2$, puisqu'un membre est fonction de u et l'autre de r .

L'équation

$$\frac{1}{D_o} \frac{U_1'}{U_1} = -\alpha^2$$

a pour solution :

$$U_1(u) = K_{1\alpha} \exp(-D_o \alpha^2 u)$$

La constante $-\alpha^2$ a été choisie négative, afin que $U_1(u)$ reste borné $\forall u$ pour satisfaire au problème physique.

Le second membre de (3) est une équation de Bessel ayant pour solution :

$$R(r) = K_{2\alpha} J_o(\alpha r) + K_{3\alpha} Y_o(\alpha r)$$

lorsque $\alpha \neq 0$.

Dans le cas particulier où $\alpha = 0$, l'équation différentielle en R a pour solution

$$R_{\alpha=0} = K_4 \text{Log } r + K_5$$

et la fonction

$$U_{\alpha=0} = K_6$$

La solution générale de l'équation aux données partielles devient

$$C = K_6 (K_4 \text{Log } r + K_5) + \sum_{\alpha} K_{1\alpha} \exp(-D_o \alpha^2 u) [K_{2\alpha} J_o(\alpha r) + K_{3\alpha} Y_o(\alpha r)]$$

Cependant C doit être borné pour $r = 0, \forall t \implies K_4 = 0$ et $K_{3\alpha} = 0 \forall \alpha$

La forme finale de C peut donc être

$$C = K + \sum_{\alpha} C_{\alpha} J_o(\alpha r) \exp(-D_o \alpha^2 u)$$

1° - La condition $C = 0$ pour $r = R, \forall u$ entraîne :

$$\begin{cases} K = 0 \\ J_o(\alpha R) = 0 \end{cases}$$

Les valeurs de α ne sont donc pas quelconques ; elles font partie d'une suite

telle que $\alpha R = \beta_j$, β_j étant la $j^{\text{ième}}$ racine de J_0 .

2°- La condition $C = C_0$, $\forall r \in (0, R)$, pour $u = 0$, entraîne :

$$C_0 = \sum_{j=1}^{\infty} C_j J_0 \left(\beta_j \frac{r}{R} \right)$$

Un calcul classique ²⁹⁵ permet d'obtenir les valeurs des constantes C_j

$$C_j = \frac{2 C_0}{\beta_j J_1(\beta_j)}$$

J_1 étant la fonction de Bessel d'ordre 1.

Par conséquent, la concentration en un point r , à l'instant u , est donnée par

$$C = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{2 C_0}{\beta_j J_1(\beta_j)} J_0 \left(\beta_j \frac{r}{R} \right) \exp \left(- D_0 \frac{\beta_j^2}{R^2} u \right)$$

avec $J_0(\beta_j) = 0$ (4)

Le volume Q d'hydrogène par unité de longueur d'échantillon, se trouvant encore à l'instant u dans le métal, est donné par l'intégrale :

$$Q = \int_0^R C \cdot 2 \pi r dr$$

En remplaçant C par l'expression (4), nous trouvons :

$$Q = 4 \pi R^2 C_0 \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{\beta_j^2} \exp \left[- D_0 \frac{\beta_j^2}{R^2} u(t) \right] \quad (5)$$

Le volume q de l'hydrogène extrait de l'échantillon à l'instant t est tel que :
(par unité de longueur)

$$q(t) + Q(t) = \pi R^2 C_0$$

$$q(t) = \pi R^2 C_0 \left(1 - 4 \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{\beta_j^2} \exp \left[- D_0 \frac{\beta_j^2}{R^2} u(t) \right] \right) \quad (6)$$

L'expression (6) permet donc de calculer, à partir du programme de température $T(t)$ choisi, la quantité de gaz désorbé à chaque instant, donc de connaître la "réponse" à l'excitation $T(t)$.

La "réponse" (6) présente un point d'inflexion (vitesse de dégazage maximum) pour $t = t_m$ ou $T = T_m$. Il est caractérisé par :

$$\left[\frac{d^2 q}{dt^2} \right]_{t=t_m} = 0$$

Cette dernière relation s'écrit, en posant $U_m = u(t_m)$

$$\sum_{j=1}^{\infty} \left[1 - \frac{\beta_j^2}{R^2} D_0 \left(\frac{k T^2}{U} \exp \left(- \frac{U}{kT} \right) \right) \frac{dt}{dT} \right]_{t=t_m} \exp \left(- D_0 \frac{\beta_j^2}{R^2} U_m \right) = 0 \quad (7)$$

Cette expression (7) relie entre elles les quantités D_0, U, R, t_m , et la nature de la fonction $T(t)$, puisque U_m s'exprime à l'aide de l'expression (1). Par suite, pour un rayon R et une loi $T(t)$ donnés, la valeur de t_m est fixée et il existe alors une relation entre D_0 et U . Nous choisirons la loi $T(t)$ de façon à pouvoir exploiter expérimentalement l'expression (7), c'est à dire pour que (7) ne comporte qu'une seule inconnue $D_0 U_m$. Il faut donc poser :

$$v = \frac{k T^2}{U} \exp \left(- \frac{U}{kT} \right) \frac{dt}{dT}$$

et identifier v avec u donné par l'expression (1). Ceci entraîne deux relations :

$$\frac{du}{dt} = \frac{dv}{dt} \quad , \quad \forall t \geq 0$$

$u = v$ à un instant t donné

La première relation conduit à imposer une loi $T(t)$ hyperbolique telle que :

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \eta t$$

η étant une constante positive ;

T_0 température à l'instant initial $t = 0$

Les quantités u et v deviennent alors :

$$u = \frac{k}{U \eta} \left[\exp \left(- \frac{U}{kT} \right) - \exp \left(- \frac{U}{kT_0} \right) \right] \quad (8)$$

$$v = \frac{k}{U \eta} \exp \left(- \frac{U}{kT} \right)$$

La deuxième condition $u = v$ est satisfaite à un instant t_1 , si T_0 est assez faible pour que :

$$\exp \left(- \frac{U}{kT_0} \right) \ll \exp \left(- \frac{U}{kT(t_1)} \right)$$

L'hydrogène ne sortant du nickel qu'extrêmement lentement à la température ambiante [296], nous avons choisi pour température initiale $T_0 = 300$ K. D'autre part, si nous prenons $T(t_1) = 600$ K, température de l'ordre de grandeur du point d'inflexion de la "réponse", nous voyons que l'inégalité précédente est vérifiée puisque : $10^{-7} \ll 3 \cdot 10^{-4}$, en supposant U voisin de 0,5eV.

En posant $X = D_0 U_m$ et en utilisant une loi $T(t)$ hyperbolique, l'équation (7) devient :

$$\sum_{j=1}^{\infty} \left(1 - \beta_j^2 \frac{X}{R^2} \right) \exp \left(- \beta_j^2 \frac{X}{R^2} \right) = 0$$

Cette équation résolue en X/R^2 a pour racine, déterminée au moyen d'un calculateur électronique utilisant les 20 premières racines de J_0 : $X/R^2 = 0,1599$ (la série précédente converge très rapidement).

Puisque $X = D_0 U_m$ nous obtenons pour le point d'inflexion la relation suivante avec (8)

$$\eta R^2 = D_0 \frac{k}{0,1599 U} \exp \left(- \frac{U}{kT_m} \right) \quad (9)$$

ANNEXE III

CALCUL DE LA VITESSE DE DEFORMATION PRODUITE PAR DES DISLOCATIONS MOBILES "DRAÎNANT" LEURS ATMOSPHÈRES D'IMPURÉTÉS

Soit une dislocation soumise à une contrainte résolue τ et ancrée par des atomes d'hydrogène en A, B, C, distants de λ (figure 22). Supposons que dès que l'atome saute de B en B', la dislocation passe de la configuration A B C à A B' C. La vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ est le produit de la fréquence de passage de A B C à A B' C, par le nombre de boucles A B, et par l'aire balayée par l'arc A B C, soit :

$$\dot{\epsilon} = \frac{\rho}{\lambda} \lambda b^2 \frac{\nu_D b}{\lambda} \left\{ \exp\left(-\frac{U_s - \tau b^2 \lambda}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{U_s + \tau b^2 \lambda}{kT}\right) \right\}$$

avec :

ρ : densité de dislocation

ν_D : fréquence de DEBYE

b : vecteur de BURGERS

λ : distance entre atomes "épingleurs"

k : constante de BOLTZMANN

T : température de l'essai

U_s : est l'énergie de col pour passer de la configuration A B C à A B' C

C'est la somme de l'énergie de migration U de l'impureté et de l'énergie d'interaction pour $r = b$ soit W_m (r : distance "impureté-dislocation"). L'équation précédente s'écrit :

$$\dot{\epsilon} = 2 \rho \frac{b}{\lambda} \nu_D b^2 \exp\left(-\frac{U_s}{kT}\right) \lambda b \frac{\tau b^2 \lambda}{kT}$$

La formation des discontinuités sur la courbe de traction, étant liées à des conditions de saturation des dislocations par l'hydrogène, λ est au plus égal à quelques distances interatomiques. Les conditions expérimentales sont telles que :

$$\tau = \frac{\sigma}{2} = 6,5 \cdot 10^{-4} \mu \quad [201]$$

μ : module de cisaillement,

σ : contrainte appliquée à l'éprouvette lors d'une déformation plastique de 4 %.

Les forces de frottement sont négligées ; comme il sera vu lors du chapitre sur le frottement interne, elles sont de l'ordre de $10^{-5} \mu$. Les valeurs numériques permettent d'assimiler le sinus hyperbolique à l'arc d'où :

$$\left\{ \dot{\epsilon} = \frac{\rho \sigma b^3}{kT} \left(\nu_D b^2 \exp\left(-\frac{U_s}{kT}\right) \right) \right.$$

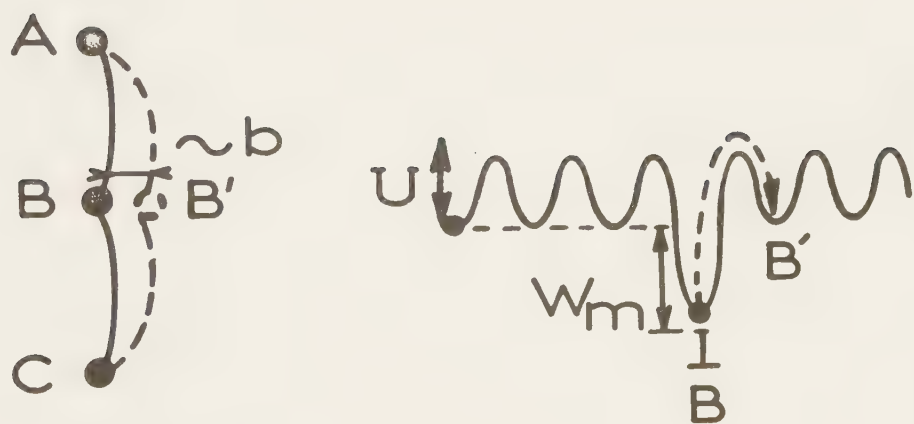


Figure 22 "ANCRAGE" D'UNE DISLOCATION PAR DES IMPURETES A , B , C

ANNEXE IV

LES CINÉTIQUES DE MIGRATION DES DÉFAUTS PONCTUELS VERS LES DISLOCATIONS

A.IV.1. Généralités :

Les hypothèses et conclusions des divers modèles existant sont rassemblées ici. Nous avons essayé d'en tirer les principales conséquences. Expérimentalement, la précipitation des défauts ponctuels vers les dislocations obéit à une loi dite "loi de HARPER" qui est de la forme :

$$N(t)/N(\infty) = 1 - \exp(-P t^m) \text{ avec } m \simeq 0,5 \text{ à } 0,7 \quad (1)$$

$N(t)$ est le nombre d'impuretés qui se sont rassemblées sur les dislocations après un temps t . A l'équilibre, ce nombre vaut $N(\infty)$. P est une constante faisant intervenir le coefficient de diffusion D de l'impureté, l'énergie d'interaction W et la densité ρ de dislocations. L'exposant m est inférieur à 1 ; il est compris entre 0,5 et 0,7 [206], [207]. Pour les temps courts, $N(t)$ est proportionnel à t^m , ce qui est en accord avec le résultat classique de COTTRELL et BILBY où $m = 2/3$.

L'équation générale de la diffusion des défauts ponctuels vers les dislocations est :

$$\frac{\partial C_R}{\partial t} = D \nabla^2 C_R + \frac{\vec{\nabla} \cdot C_R \vec{\nabla} W}{k T} \quad (2)$$

avec les conditions suivantes :

1°. $C_R = C_R^0$ pour $t = 0$ (concentration uniforme)

2°. Un flux nul de particules sur un cylindre de rayon $r = r_0 = (\pi \rho)^{-1/2}$ (demi distance entre dislocations).

3°. Une condition aux limites à la surface du cœur $r = r_c$ (rayon du cœur) de la dislocation.

4°. Un potentiel d'interaction W qui est défini en coordonnées polaires r, θ à partir de la dislocation. BULLOUGH et NEWMANN [203] ont montré que les résultats sont pratiquement inchangés si W n'est fonction que de r ; ce qui sera supposé par la suite.

A.IV.2. Première approximation en négligeant le terme de diffusion :

A.IV.2.1. Modèle de COTTRELL :

L'équation différentielle précédente a été intégrée tout d'abord en négligeant le terme de diffusion $D \nabla^2 C_R$, par COTTRELL et BILBY [12].

L'équation (2) devenant du premier ordre, il devient impossible de définir deux conditions spatiales pour $\kappa = \kappa_c$ et $\kappa = \kappa_c$. La validité de la solution de COTTRELL ne sera donc valable qu'aux temps courts puisqu'aucune condition n'est imposée pour $\kappa = \kappa_c$. La dislocation est considérée comme un puits idéal, où $C_R = 0$ pour $\kappa = 0$ ($\forall t > 0$).

Suivant que W varie en $1/\kappa$ ou $1/\kappa^2$, $N(t)$ est proportionnel à $t^{2/3}$ ou $t^{1/2}$ ce qui permet de dire que la nature de la cinétique observée donne une idée de la forme de l'interaction (effet de taille ou effet de module).

Remarque : l'accumulation des impuretés près des dislocations est appelée "atmosphère de COTTRELL" quoiqu'aucune atmosphère n'existe au voisinage de la dislocation, puisque $C_R = 0$ pour $\kappa = 0$ (il y a appauvrissement en impuretés au voisinage de la dislocation).

A.IV.2.2. Modèle de HARPER :

La loi de COTTRELL n'étant vérifiée expérimentalement que pour des temps courts, HARPER [202] se plaçant dans les mêmes conditions que COTTRELL, a supposé une vitesse de précipitation proportionnelle à la quantité d'impuretés restant en solution dans le réseau ; ce qui a l'avantage de tenir compte de l'appauvrissement de la matrice en soluté. Il a obtenu l'expression (1) (avec $m = 2/3$ pour l'effet de taille) qui est en plein accord avec l'expérience quelque soit le temps. Comme l'a fait remarquer BULLOUGH [203] cette coïncidence est tout à fait fortuite puisque :

1°. La diffusion est ignorée même aux temps longs.

2°. Les dislocations ne sont pas des "puits parfaits" ($C_R = 0$ pour $\kappa = 0$)

3°. Les calculs de HAM [297] avec des conditions aux limites identiques, mais en tenant compte du terme de diffusion, ne conduisent pas à la cinétique (1).

Conclusion : la loi de HARPER, bien vérifiée expérimentalement, n'est que purement empirique. Les deux modèles qui viennent d'être décrits ne sont pas réalistes aux temps longs seulement, puisqu'ils négligent la diffusion due au gradient de concentration, et qu'ils assimilent les dislocations à des "puits parfaits".

A.IV.3. Cas général :

A.IV.3.1. Atmosphères de MAXWELL :

Ces atmosphères sont la conséquence des deux flux de particules conte-

nus dans l'équation différentielle (2). Elles représentent l'équilibre atteint, par les défauts ponctuels, dans le champ de force des dislocations, avec la condition qu'aucune association des impuretés entre elles n'est possible. A l'équilibre, le flux radial est nul $D \vec{\nabla} C_R + \frac{D C_R}{k T} \vec{\nabla} W = 0$ et si $W = -b W_m/r$, il vient :

$$C_R = C_R^{1,0} \exp \left(\frac{b W_m}{k T} \frac{1}{r} \right)$$

$C_R^{1,0}$: concentration loin de la dislocation.

A l'inverse des modèles à "puits parfaits", la concentration augmente lorsque l'on s'approche de la dislocation.

A.IV.3.2. Le modèle de HAM :

L'équation générale (2) a été résolue pour la première fois par HAM [297] en supposant :

1°. Les dislocations comme des "puits parfaits" $C_R = 0$ pour $r = 0$

2°. Un flux de particules nul sur la surface d'un cylindre de rayon

$r = r_e$ autour de la dislocation.

3°. Une concentration constante à l'instant initial.

4°. Un potentiel W en $1/r$.

La solution de HAM est une loi en $t^{2/3}$ pour les temps courts ; les hypothèses simplificatives de COTTRELL sont donc justifiées. Par contre, pour les temps longs, la cinétique est du premier ordre (équation (1) avec $m = 1$) ; elle est plus rapide que celle donnée par HARPER ($m = 2/3$ dans l'équation (1)) qui correspond à la réalité ; ce qui est logique, puisque les dislocations sont considérées comme des "puits parfaits".

A.IV.3.3. Les modèles de BULLOUGH et NEWMAN [166], [167] :

Les modèles de BULLOUGH et NEWMAN traitent deux problèmes différents suivant qu'une atmosphère de MAXWELL se construit autour des dislocations ou qu'une précipitation se forme sur les dislocations, par suite d'une concentration élevée en soluté au voisinage des dislocations. Vu la généralité du problème et donc sa complexité, les résultats ne sont pas exprimés sous forme analytique.

Cinétiques avec formation d'atmosphères de MAXWELL :

Les hypothèses sont les suivantes :

1°. Les atmosphères sont peu denses si bien que $C_R \rightarrow C_R^0$ si $r \rightarrow \infty$ (ou $r = r_e$), quelque soit t .

2°. La concentration est uniforme C_R^0 à l'instant initial.

3°. La concentration dans le cœur de la dislocation est constante dans l'espace, mais est fonction du temps. Elle est supposée égale à chaque instant, à la concentration dans la matrice juste à l'interface cœur - matrice ($r = r_e$)

4°. Le potentiel d'interaction W est fini si $\pi \rightarrow 0$, varie en $1/\pi$ pour π compris entre π_c et π_p , et est stationnaire lorsque π est voisin de π_p (demie distance entre dislocations).

Le calcul montre que l'accord avec les cinétiques de COTTRELL est bon pour les temps courts. Pour les temps longs, deux cas se présentent suivant l'intensité du flux provenant de $\vec{\nabla} W$ (deuxième terme de (2)). Si ce dernier est faible, ce qui revient à fabriquer des "atmosphères diluées", la loi de HARPER (équation (1) avec $m = 2/3$) est suivie tout au long de la cinétique. Par contre, si l'interaction avec la dislocation est forte ($\vec{\nabla} W$ élevé) une forme exponentielle est obtenue (équation (1) avec $m = 1$). BULLOUGH et MEISELI [298] montrent que la déviation par rapport à la loi expérimentale de HARPER, provient d'une précipitation du soluté au sein de l'atmosphère; à l'équilibre plus de 30 % des atomes en solution initialement, forment l'atmosphère.

Cinétiques avec formation de précipité sur les dislocations :

Les hypothèses sont les mêmes que dans le modèle précédent, sauf celle relative au cœur $\pi = \pi_c$.

Les conditions aux limites ($\pi = \pi_c$) les plus simples, relatives à la formation de précipités dans le cœur des dislocations, sont celles de HAM : $C_R = 0$ pour $\pi = \pi_c$ ("puits idéal"). Nous avons vu que la cinétique de HAM est trop rapide par rapport à la réalité. Pour obtenir une cinétique de HARPER, BULLOUGH et NEWMAN imposent certaines conditions sur C_R pour $\pi = \pi_c$. Celles-ci sont ajustées afin de retrouver, quelque soit le temps, la loi expérimentale (HARPER).

Pour réduire la vitesse de ségrégation vers les dislocations, la croissance des précipités (formés dans le cœur des dislocations) est contrôlée par une vitesse de transfert (K) des impuretés, d'une région très proche du cœur (ou du cœur lui-même suivant le modèle utilisé) vers le précipité lui-même. Lorsque K est supposé constant dans le temps, la loi de HARPER ne peut pas être retrouvée. On obtient une cinétique du premier ordre (équation (1) $m = 1$). La loi de HAM est retrouvée pour K élevé. Par contre, la loi de HARPER est suivie, lorsque K diminue avec le temps, ce qui revient à imposer des conditions aux limites, transitoires, sur le cœur des dislocations ($\pi = \pi_c$).

Il ressort de cette dernière analyse que la vitesse de précipitation est contrôlée, pour les temps longs, par des conditions aux limites sur le cœur des dislocations, et non par un processus de diffusion en volume.

A.IV.4. Conclusions :

Il ressort de cette étude que :

1°. Des cinétiques en $t^{2/3}$ peuvent être obtenues aux temps courts, lorsqu'il se forme des atmosphères de COTTRELL ou des atmosphères de MAXWELL (modèle de BULLOUGH et NEWMAN). Ceci est assez surprenant puisque dans le premier cas la concentration des impuretés tend vers zéro lorsqu'on s'approche de la dislocation, tandis que pour les atmosphères de MAXWELL c'est l'inverse. Nous avons donc là une vérification de l'analyse de COTTRELL : la vitesse initiale d'accumulation des défauts sur les dislocations est due presque entièrement à la force $\vec{\nabla} W$ provoquée par les dislocations (équation (2) deuxième terme). Le flux dû au gradient de concentration (équation (2) premier terme) est négligeable.

2°. Si l'équation générale (2) est conservée entièrement, presque toutes les conditions aux limites données sur le cœur des dislocations, conduiront à une loi du type COTTRELL ($t^{2/3}$) aux temps courts. La formation ultérieure de précipité n'intervient donc pas sur le début des cinétiques (cf. formation des atmosphères de MAXWELL).

3°. Les seules conditions aux limites conduisant à une loi de HARPER, sont des conditions sur le cœur des dislocations. Celles-ci doivent varier avec le temps sinon une cinétique du premier ordre est obtenue (modèles de BULLOUGH). Pour les temps longs, se sont les conditions aux limites sur le cœur des dislocations qui contrôlent la vitesse de précipitation, et non la diffusion en volume.

ANNEXE V

VIEILLISSEMENT DYNAMIQUE - EFFET PORTEVIN LE CHATELIER

Soit t_1 le temps nécessaire pour saturer une dislocation ($C_D^* = 0,5$) - Pour que l'effet PORTEVIN existe, il faut que l'éprouvette ait le temps de vieillir pendant la propagation de la déformation $\Delta \epsilon$, c'est-à-dire pendant le temps t_0 où la contrainte diminue. La concentration $C_D = 0,5$ doit donc s'établir en un temps inférieur ou égal à $t_0 = \frac{\Delta \epsilon}{\dot{\epsilon}}$. Donc il faut :

$$t_1 \leq t_0 \quad \text{ou} \quad t_1 \leq \frac{\Delta \epsilon}{\dot{\epsilon}}$$

D'après [9] :

$$t_1 = \left(\frac{0,5}{\pi C_R^*} \right)^{\frac{n+2}{2}} \frac{k T b^2}{n(n+2) D |W_m|}$$

Avec l'inégalité précédente, la condition d'existence de l'Effet PORTEVIN s'écrit :

$$\begin{cases} \dot{\epsilon} \leq \Delta \epsilon \frac{n(n+2)|W_m|}{k T b^2} \left(\frac{\pi C_R^*}{0,5} \right)^{\frac{n+2}{2}} D \\ D = D_0 \exp - \frac{U}{k T} \end{cases}$$

ANNEXE VI

DÉSANCORAGE DE DISLOCATIONS COURBES

Soit une dislocation droite ancrée par des atomes d'hydrogène distants de λ .
Sous une contrainte τ_4^0 (contrainte résolue dans le plan de glissement), la portion de dislocation comprise entre deux atomes consécutifs, prend la forme d'un arc de cercle de rayon R, tel que :

$$(\tau_4^0 - \tau_i) b = \frac{\gamma}{R}$$

γ : tension de ligne

τ_i : force de frottement

La force F s'exerçant sur la dislocation, au voisinage du point d'ancrage, a pour valeur :

$$F = 2 \gamma \sin \theta = (\tau_4^0 - \tau_i) b \quad (\text{cf. figure 31})$$

L'énergie d'interaction "dislocation-hydrogène" W_m s'écrit :

$$W_m = F b = \lambda (\tau_4^0 - \tau_i) b^2 \quad (1)$$

Considérons, maintenant, une dislocation maintenue sous la contrainte (résolue) τ_0 , pendant la précipitation d'hydrogène. Son rayon de courbure ρ est :

$$(\tau_0 - \tau_i) b = \frac{\gamma}{\rho} \quad \text{et} \quad \sin n \psi = \frac{L}{2 \rho}$$

L : longueur de dislocation entre deux ancrages durs (intersection de dislocations)

n : nombre de segments A B par longueur L (cf. figure 31)

Lorsque l'hydrogène a précipité, chaque segment A B de dislocation s'incurve sous l'action de la contrainte τ_4 , pour prendre un rayon de courbure R tel que :

$$(\tau_4 - \tau_i) b = \frac{\gamma}{R} \quad \text{et} \quad \sin \theta = \frac{\lambda}{2 R}$$

Au voisinage de chaque atome A, la force F d'arrachement est telle que :

$$F = 2 \gamma \sin (\theta - \psi)$$

et l'énergie W_m :

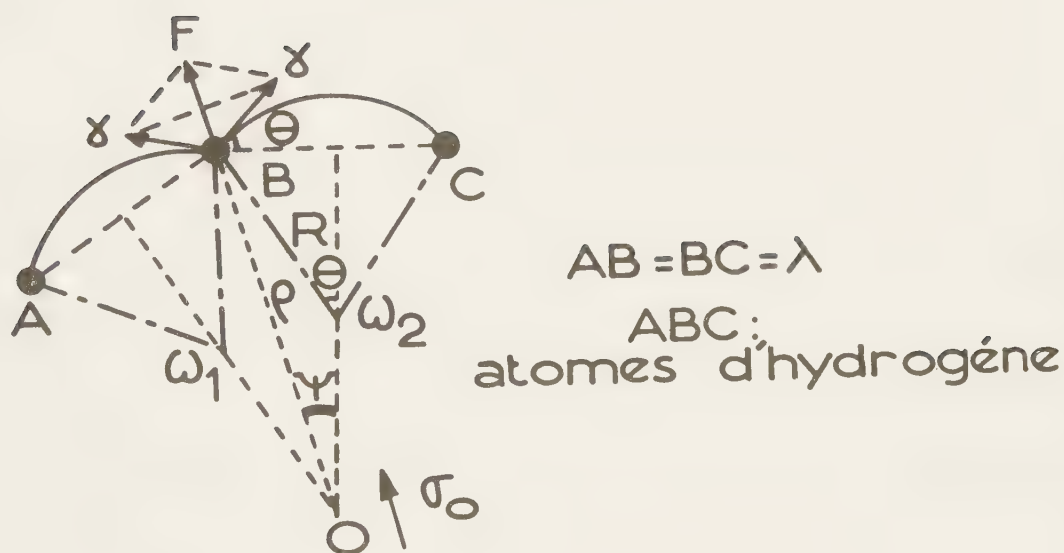


Figure 31

"DESANCRAGE" D'UNE DISLOCATION COURBE

$$W_m \simeq F b = b^2 \gamma \left\{ \frac{\lambda}{2 \gamma} (\tau_4 - \tau_i) b \cos \Psi \dots\dots\dots \right.$$

$$\dots\dots - \frac{1}{n} \sqrt{1 - \frac{\lambda^2 (\tau_4 - \tau_i)^2 b^2}{4 \gamma^2}} \quad \text{Arc Sin} \left[\frac{L b}{2 \gamma} (\tau_0 - \tau_i) \right] \Bigg\}$$

Si $n \Psi$ est petit ou $\frac{L b}{2} (\tau_0 - \tau_i) \leq 0,1$, et en remarquant que $n \lambda = L$, il vient :

$$W_m = \lambda b^2 \left\{ (\tau_4 - \tau_i) - (\tau_0 - \tau_i) \left(1 - \frac{\lambda^2 (\tau_4 - \tau_i)^2 b^2}{4 \gamma^2} \right)^{1/2} \right\}$$

Cette expression de W_m est égale à celle donnée par la formule (1), d'où :

$$\tau_4 = \tau_0 + (\tau_0 - \tau_i) \left(1 - \frac{\lambda^2 (\tau_4 - \tau_i)^2 b^2}{4 \gamma^2} \right)^{1/2}$$

Si $\frac{\lambda^2 (\tau_4 - \tau_i)^2 b^2}{4 \gamma^2} \ll 1$, nous trouvons une loi linéaire entre τ_4 et τ_0 .

En tenant compte du facteur d'orientation, nous obtenons la loi de variation de la limite élastique σ_4 avec la contrainte appliquée sur l'échantillon σ_0 :

$$\sigma_4 = \sigma_0 + (\sigma_0 - \sigma_i)$$

Ce résultat n'est valable que si deux conditions sont justifiées :

$$1^\circ. \quad \frac{L b}{2 \gamma} (\tau_0 - \tau_i) \leq 0,1$$

Cette inégalité est vérifiée si $\frac{L b}{2 \gamma} (\sigma_0 - \sigma_i) \leq 0,1$, puisque $\tau_0 \leq \sigma_0$;

ce qui impose une limite supérieure raisonnable pour $L : L \leq 1000 b$

$$\sigma_0 = 13 \text{ kgf/mm}^2 ; \sigma_i = 11,5 \text{ kgf/mm}^2 ; \gamma = \mu b^2 ; \mu = 7.10^{11} \text{ dynes/cm}^2.$$

L est la distance entre deux "ancrages durs" (intersection de dislocations).

$$2^\circ. \quad \frac{\lambda^2 (\tau_4 - \tau_i)^2 b^2}{4 \gamma^2} \ll 1 \quad \text{ou} \quad \frac{\lambda b (\sigma_4 - \sigma_i)}{2 \gamma} \ll 1$$

Cette deuxième restriction est aussi observée, puisqu'elle conduit à une distance

λ entre deux atomes d'hydrogène, très inférieure à $6000 b : \lambda \ll 6000 b$

$$(\sigma_4 = 14 \text{ kgf/mm}^2 ; \sigma_i = 11,5 \text{ kgf/mm}^2)$$

ANNEXE VII

CALCUL DE LA LIMITE ELASTIQUE

A partir de l'expression (11) il est possible d'évaluer la contrainte σ_4 d'une façon explicite [138].

$$\sigma_4 - \sigma_i = \frac{W_m}{b^2 \lambda} \left(1 - \frac{T}{T_C} \right) \quad \text{pour } T < T_C$$

$$kT_C = W_m / \text{Log} (e A b^2 \nu_D / L \lambda \dot{\epsilon}).$$

La température critique T_C n'est pas calculable rigoureusement vu l'imprécision des paramètres qui la définissent. Elle de l'ordre de 300 K [138]. Si l'on admet que $\sigma_4 = 2 \sigma_i$ [201], comme $\sigma_4 = \sigma_3 + \Delta\sigma$ (cf. figure 24), la discontinuité $\Delta\sigma$ de la contrainte est telle que :

$$\Delta\sigma = \frac{2 |W_m|}{b^2 \lambda} \left(1 - \frac{T}{T_C} \right) - \sigma_3 + \sigma_i$$

La concentration d'hydrogène sur les dislocations est $C_D^* = \frac{b}{\lambda}$ (aux temps courts, elle est très faible), d'où :

$$\Delta\sigma = \frac{2 |W_m|}{b^3} C_D^* \left(1 - \frac{T}{T_C} \right) - \sigma_3 + \sigma_i$$

Nous observons expérimentalement que $\Delta\sigma \approx 0$ lorsque $t \rightarrow 0$, c'est-à-dire lorsque $C_D^* \approx 0$; ce qui implique que $|\sigma_3|$ est voisine de $|\sigma_i|$. Par suite :

$$\Delta\sigma = \frac{2 |W_m|}{b^3} C_D^* \left(1 - \frac{T}{T_C} \right)$$

En remplaçant C_D^* par la valeur donnée par (9), nous obtenons une relation entre $\Delta\sigma$, la température T et le temps de "vieillissement" t . (cette température est à la fois la température du "vieillissement" et celle de l'essai de traction).

$$\begin{cases} \Delta\sigma = \frac{2 \pi |W_m|}{b^3} \left(1 - \frac{T}{T_C} \right) C_R^* \left(\frac{n(n+2) |W_m|}{k b^2} \frac{D t}{T} \right)^{2/n+2} \\ D = D_0 \exp \left(- \frac{U}{k T} \right) \end{cases} \quad (12)$$

Lorsque t est constant, la variation de " $\Delta\sigma$ " avec T provient principalement du terme en $\left(\frac{D}{T} \right)^{2/n+2}$ comme le montre le calcul suivant :

$$\frac{\partial(\Delta\sigma)}{\partial\sigma} = - \frac{\partial T}{T_C - T} + \frac{2}{n+2} \frac{\partial(D/T)}{D/T}$$

$$\frac{\partial(\Delta\sigma)}{\partial\sigma} = - \frac{\partial T}{T_C - T} + \frac{2}{n+2} \frac{\partial T}{T} \left(\frac{U}{k T} - 1 \right)$$

Le premier terme est voisin de 0,08, tandis que le second vaut 1,5.

($\partial T = 14$ K ; $T_C \approx 300$ K ; $T = 133$ K ; $U = 0,24$ eV ; $n = 1$)

Lorsque le temps t et la température T sont les seules variables, l'équation (12) devient, compte tenu de la remarque précédente :

$$\Delta\sigma = C^{te} \left(\frac{t}{T} \exp - \frac{U}{k T} \right)^{2/n+2}$$

ANNEXE VIII

CALCUL DU FROTTEMENT INTERNE PROVENANT DU DRAINAGE DE DEFAUTS PONCTUELS PAR DES DISLOCATIONS

Soient trois défauts ponctuels A B C "épinglant" une dislocation soumise à une contrainte τ (contrainte résolue). Supposons que lorsque l'atome saute de B en B', la dislocation prenne la configuration A B' B. La fréquence ν de saut de la dislocation est (cf. Annexe III) :

$$\nu = 2 \frac{\nu_D b}{\lambda} \exp \left(- \frac{V}{k T} \right) \text{sh} \left(\frac{\tau - \tau_i}{k T} \right) v$$

ν_D : fréquence de DEBYE

b : vecteur de BURGERS

λ : distance entre 2 atomes A, B

V : énergie d'activation pour passer de A B C à A B' C

τ : contrainte résolue

τ_i : contrainte de frottement

v : volume d'activation

Si le cristal contient par unité de volume N boucles telles que A B, la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ est :

$$\dot{\epsilon} = 2 \nu_D b^3 N \exp \left(- \frac{V}{k T} \right) \text{sh} \left(\frac{\tau - \tau_i}{k T} \right) v$$

Le décrément logarithmique δ est le demi-rapport de l'énergie perdue ΔW , à l'énergie mécanique W mise en jeu lors d'un demi-cycle de contrainte. Si cette dernière est une fonction en "créneaux" du temps, le rapport $\Delta W/W$ se calcule facilement :

$$\Delta W = \int_{1/2 \text{ cycle}} \tau \dot{\epsilon} dt = 2 \nu_D b^3 N \tau \frac{1}{2 f} \exp \left(- \frac{V}{k T} \right) \text{sh} \left(\frac{\tau - \tau_i}{k T} \right) v$$

f : fréquence du pendule

μ : module de cisaillement

$$W = \tau^2 / 4 \mu$$

En supposant un facteur d'orientation de la contrainte voisin de un (contrainte appliquée $\simeq$ contrainte résolue), et en appliquant la loi de HOOKE, nous obtenons :

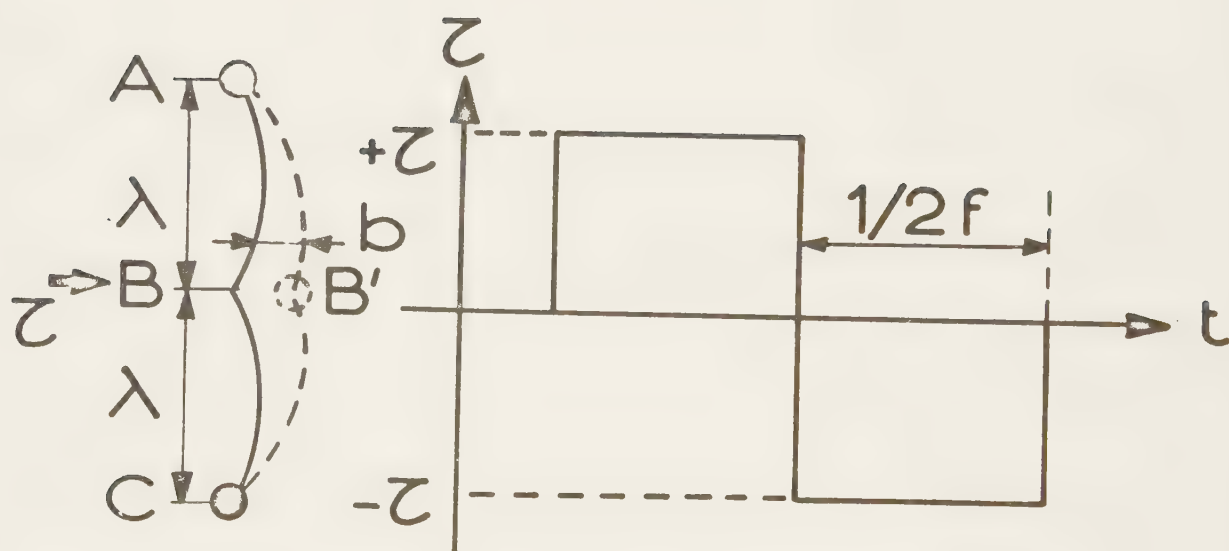


Figure 46 EFFET D'UNE CONTRAINTE "CARRÉE" σ SUR LE MOUVEMENT DES DISLOCATIONS (t = temps)

nous l'expression suivante, pour le décrément logarithmique $\mathcal{J}$:

$$\begin{cases} \mathcal{J} = A \frac{N}{b^3} \exp\left(-\frac{V}{kT}\right) \text{sh } B(\epsilon - \epsilon_i) \\ A = 2 \frac{\gamma_e}{f} \\ B = 2 \frac{\mu v}{kT} \end{cases}$$

ϵ_i : est un terme provenant de la contrainte de frottement τ_i .

Remarques :

1°) A température constante, " $\mathcal{J}\epsilon$ " est une fonction linéaire de $\text{sh } B(\epsilon - \epsilon_i)$ dont la pente est p : (cf. figures 37, 38).

$$p = A N \exp\left(-\frac{V}{kT}\right)$$

La variation de p avec la température T, permet de calculer l'énergie $V = 0,03 \text{ eV}$ (cf. figure 39).

2°) Calcul de v et de ϵ_i :

Pour des amplitudes élevées, $\text{sh } \{(\epsilon - \epsilon_i) B(T)\} \simeq \exp \{(\epsilon - \epsilon_i) B(T)\}$, donc à température constante $\mathcal{J}\epsilon \simeq \text{Cte} \exp \{\epsilon B(T)\}$, ce qui permet d'atteindre B(T) et de vérifier l'invariance du volume d'activation v avec la température T.

La valeur de ϵ_i est obtenue par approximations successives pour que dans le plan [" $\mathcal{J}\epsilon$ " ; " $\text{sh } B(\epsilon - \epsilon_i)$ "], les droites passent par l'origine (cf. figures 37, 38).

Nous trouvons encore une valeur constante pour ϵ_i , quelle que soit la température T.

ANNEXE IX

CALCUL DU FROTTEMENT INTERNE EN FONCTION DU TEMPS DE VIEILLISSEMENT

Soit N_0 le nombre de boucles mobiles de longueur unique λ , au temps initial ($t = 0$) ; le nombre n d'atomes d'hydrogène précipités au temps t sur une longueur unitaire de dislocation est [138] :

$$n = C^{te} \left(\frac{D t}{k T_V} \right)^{2/3}$$

Entre t et $t + dt$, le nombre de boucles mobiles N diminue de dN :

$$dN = - \lambda N dn$$

$$N = N_0 \exp (- \lambda n)$$

$$\text{ou } N = N_0 \exp \left(- C^{te} \frac{D t}{k T_V} \right)^{2/3}$$

L'expression générale du frottement intérieur est donc d'après (14) :

$$\begin{cases} \mathcal{J} = C^{te} \frac{N_0}{\epsilon} \exp \left(- C^{te} \frac{D t}{k T_V} \right)^{2/3} \exp \left(- \frac{V}{k T} \right) \text{sh } B (\epsilon - \epsilon_i) \\ B = \frac{2 \mu_v}{k T} \end{cases}$$

Lors des expériences de vieillissement, les variations de $\mathcal{J}$ avec ϵ sont toujours mesurées à $77 \text{ K} = T$; quelle que soit T_V (température de vieillissement), la pente p des droites, tracées dans le plan $[" \mathcal{J} \epsilon " ; " \text{sh } B (\epsilon - \epsilon_i) "]$, (figure 40), est égale à :

$$p = C^{te} \exp \left(- C^{te} \frac{D t}{k T_V} \right)^{2/3}$$

$$\text{ou } \text{Log } \frac{p}{p_0} = - C^{te} \left(\frac{D t}{k T_V} \right)^{2/3}$$

p_0 est la valeur de p pour $t = 0$, c'est-à-dire la pente mesurée après écrouissage à 77 K . La figure 41 montre la variation linéaire de $\text{Log } \frac{p}{p_0}$ avec $t^{2/3}$.

Si l'on coupe ces courbes à $\frac{p}{p_0}$ constant, il est possible de calculer l'énergie de migration U de l'hydrogène, puisque d'après la dernière relation :

$$\frac{t}{T_V} \exp - \frac{U}{k T_V} = C^{te}$$

La figure 42 indique bien une variation linéaire de $\text{Log } \frac{t}{T_V}$ en fonction de $1/T_V$, dont la pente est proportionnelle à $-\frac{U}{k}$.

ANNEXE X

DIFFUSION DANS LE CHAMP DE FORCE D'UNE DISLOCATION

Les bases de départ du calcul de BIRNBAUM, relatif à la migration de défauts ponctuels dans le champ de force d'une dislocation sont les suivantes :

- L'énergie d'interaction entre un défaut ponctuel (sphérique) et une dislocation est $W = - p_{ii} \Delta v_f$, où p_{ii} est la pression hydrostatique provenant de la dislocation, à l'endroit où se trouve le défaut ponctuel, et Δv_f le changement de volume macroscopique associé au défaut. En négligeant la variation angulaire de la contrainte p_{ii} , pour une dislocation coin, on a : $W = - W_m b/r$, et avec [12] :

$$W_m = \frac{1 + \nu_p}{1 - \nu_p} \cdot \frac{\mu}{3\pi} \Delta v_f$$

r : distance entre le défaut ponctuel et la dislocation

ν_p : coefficient de POISSON

μ : module du cisaillement

b : vecteur de BURGERS

Pour le métal hydrogéné, W_m est positif puisque $\Delta v_f > 0$.

Lorsque le défaut passe de la position "stable" à la position "col", son énergie varie de $W' = - p_{ii} \Delta v_m$, où Δv_m est le volume de migration du défaut

($\Delta v_m \geq 0$). Par analogie avec ce qui précède, $W' = -W'_m b/r$ et

$$W'_m = \frac{1 + \nu_p}{1 - \nu_p} \cdot \frac{\mu}{3\pi} \Delta v_m$$

La quantité W' change l'énergie de migration et le coefficient de diffusion de l'impureté.

$$D' = D_0 \exp \frac{-(U_m - W'_m b/r)}{k T} = D \exp \frac{W'_m b}{r k T}$$

D : coefficient de diffusion en l'absence de dislocation

D_0 : facteur de fréquence

U_m : énergie de migration en volume dans un réseau parfait

En présence de dislocations, l'énergie de migration U d'un interstitiel est

inférieure à celle de la migration U_m , sous aucune contrainte.

$$U = U_m - W'_m \frac{b}{r}$$

A partir de ces hypothèses, BIRNBAUM [269] a calculé les cinétiques de précipitation des défauts ponctuels vers les dislocations. Il a utilisé l'équation générale (8 bis), avec des conditions aux limites analogues à celles de HAM [297], (la dislocation est un puits parfait, cf. Annexe IV) ; mais cette fois-ci, le coefficient de diffusion varie avec la distance r .

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] P. AZOU (1965)
La machine outil française, n° 212, p. 169-151
- [2] P. BASTIEN et P. AZOU (1951)
C.R. Acad. Sci. Paris 232, p. 1845-1848
- [3] P. BASTIEN et P. AZOU (1952)
Rev. Met. 49, p. 837-848
- [4] P. BASTIEN et P. AZOU (1951)
Proc. First. World. Met. Cong. Cleveland, A.S.M., p. 535-552
- [5] TETELMAN (1963)
Fracture of Solids - C.D. DRUCKER and J.J. GILMAN ed. ;
Interscience - New York, p. 671-708
- [6] K. FARRELL (1965)
J. Iron Steel Inst. 203, 71
- [7] C. ROBERTS (1959)
Trans. AIME 215, 666
- [8] P.A. BLANCHARD et A.R. TROIANO (1960)
Rev. Met. 57, 409
- [9] M.B. WHITEMAN et A.R. TROIANO (1965)
Corrosion, 53, 56
- [10] BONISZEWSKI et G.C. SMITH (1963)
Acta Met. 11, p. 165-178
- [11] B.A. WILCOX et G.C. SMITH (1964)
Acta Met. 12, p. 371-376, et Acta Met. 13, p. 331 à 343
- [12] H. COTTRELL et B.A. BILBY (1949)
Proc. Phys. Soc. Lond., 62, 49
- [13] G.K. WHITE et S.B. WOODS (1959)
Philosophical transactions of the Royal Society of London,
251 A , p. 273 à 302
- [14] S. SCHERRER (1970)
Thèse de Doctorat d'Etat - Faculté des Sciences de Nancy, p. 20
- [15] B. DUBOIS (1968)
Mem. Scientifiques Rev. Metallurgie, 65, p. 67 à 71

- [16] B. LE BOUCHER (1961)
Vème Colloque de Métallurgie - Saclay - France - Presses
Universitaires de France, p. 54 à 64
- [17] P. MICHEL (1961)
Vème Colloque de Métallurgie - Saclay - France, p. 163-165
- [18] A. JANKO et P. MICHEL (1960)
C.R. Acad. Sci. 251, p. 1001-1003
- [19] M. SMIALOWSKI (1967)
Protection of Metals, 3, 3, p. 221-239
- [20] B. BARANOWSKI et M. SMIALOWSKI (1962)
The Physics and Chemistry of solids, 23, p. 429-431
- [21] Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA et M. SMIALOWSKI (1963)
J. of electrochem. Soc., 110, n° 5, p. 444-448
- [22] T. BONISZEWSKI et C.G. SMITH (1961)
J. Phys. Chem. of Solids 21, p. 115-118
- [23] B. BARANOWSKI et R. WISNIEWSKI (1966)
Bulletin de l'Académie Polonaise des Sciences, 14, N° 4, p. 273 à
276
- [24] A. JANKO (1960)
Bull. Acad. Pol. Sci. - Ser. Sci. Chim., 8, p. 131
- [25] M. SMIALOWSKI (1962)
Hydrogen in steel - Pergamon Press, New York, Paris, Londres
p. 16 et 17
- [26] E.O. WOLLAN, J.W. CABLE, W.C. KOEHLER (1963)
J. Phys. Chem. Solids, 24, p. 1141-1143
- [27] P. COMBETTE et P. AZOU (1970)
Mem. Sc. Rev. de Met., 67, 1, p. 17-33
- [28] D.P. SMITH (1948)
Hydrogen in metal, p. 67, University of Chicago Press - Chicago
- [29] J. PLUSQUELLEC (1968)
Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Paris, n° AO 2580,
C.N.R.S.
- [30] J. PLUSQUELLEC (1969)
Thèse de la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, p. 9
- [31] H. VEYSSEYRE (1966)
Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Paris

- [32] H. VEYSSEYRE (1966)
Met. Corr. Ind., 51, p. 405-424
- [33] W. EICHENAUER (1960)
Mem. Sc. Rev. Metallurg., 57, n° 12, p. 943 à 948
- [34] A. SIEVERTS (1907)
Z. Phys. Chem. 60, p. 129
- [35] A. SIEVERTS (1929)
Z. Metallkunde, 21, p. 37
- [36] L. LUCKEMEYER-HASSE et H. SCHENCK (1932)
Arch. Eisenhüttenw, 6, p. 209
- [37] J. SMITTENBERG (1934)
Recueil Trav. Chim. Pays-Bas, 53, p. 1065
- [38] M.H. ARMBRUSTER (1943)
J. Amer. Chem. Soc., 65, p. 1050
- [39] D.P. SMITH (1948)
Hydrogen in metals, 61 ; Univ. of Chicago Press. Chicago
- [40] A.G. EDWARDS (1957)
British Journal of Applied Physics, 8, p. 406-409
- [41] A. MARCHAND (1962)
C.R. Acad. Sci., 254 (25), p. 4284-4286
- [42] W. EICHENAUER, W. LOSER, H. WITTE (1965)
Z. Metallkunde 56 (5), p. 287-293
- [43] Y. EBISUZAKI, W.J. KASS, M. O'KEEFFE (1967)
Journal of Chemical Physics, 46 (4), p. 1378 à 1381
- [44] Y. EBISUZAKI, M. O'KEEFFE (1967)
Progress in Solid State chemistry, 4, p. 187 à 211
- [45] P. COMBETTE et P. AZOU (1969)
C.R. Acad. Sci. Paris, 268, p. 677-680 - Série C
- [46] H.E. Mc COY (1964)
Rapport ORNL 3600 - Oak Ridge National Laboratory - Tennessee
U.S.A.
- [47] D.P. SMITH (1948)
Hydrogen in metals, p. 76 - University of Chicago Press - Chicago

- [48] P. COMBETTE et J. GRILHE (1970)
Mem. Sc. Rev. de Metallurg., 67, p. 491-505
- [49] P. PEGUIN (1966)
Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques , N° 412 - Université
de Lyon
- [50] J. MERLIN (1969)
Thèse de Doctorat ès Sciences Appliquées, N° 351 - Université
de Lyon
- [51] J.H. PEREZ (1970)
Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, N° 649 - Université
de Lyon
- [52] J. PEREZ (1968)
Mem. Scientifiques Rev. Metallurg., 65, 2, p. 185 à 195
- [53] P. VIGIER, C. MINIER-CASSAYRE, P. MOSER, V. HIVERT (1966)
Phys. Stat. Sol., 17, p. 317 à 321
- [54] P. VIGIER, V. HIVERT, P. MOSER, E. BONJOUR (1965)
C.R. Acad. Sc. Paris, t 260, p. 3359
- [55] V. HIVERT, R. PICHON, H. BILGER, P. PICHON, J. VERDONNE,
D. DAUTREPPE, P. MOSER (1970)
J. Phys. Chem. Solids, Pergamon Press, vol. 31, p. 1843-1855
- [56] G. de KEATING-HART (1969)
Rapport C.E.A. R 3757 - Centre Nucléaire de Grenoble
- [57] G. de KEATING-HART (1968)
Doctorat 3ème Cycle - Faculté des Sciences de l'Université de
Grenoble
- [58] S. OKUDA (1963)
Proceedings of the International Conference on Crystal lattice
defects - Tokyo - Physical Society of Japan - vol. 18, Supplement 1,
p. 187 à 195
- [59] T. LINDVEIT, P. PEGUIN, P. GOBIN (1964)
J. Sci. Instrum., vol. 41, p. 564 à 565
- [60] J. PEREZ, P. PEGUIN, P. GOBIN (1966)
J. Sci. Instrum. , vol. 43, p. 65 à 67
- [61] J. PEREZ, J. DELORME, P. PEGUIN, P. GOBIN (1967)
J. Sci. Instrum., vol. 44, p. 169 à 172

- [62] TIMOSHENKO (1963)
Résistance des matériaux - Librairie Polytechnique Béranger,
Paris, p. 269
- [63] B. LAZAN (1960)
"Structural clamping", Oxford Pergamon Press, p. 1
- [64] J. PEREZ, P. PEGUIN et P. GOBIN (1965)
Brit. J. Appl. Phys., vol. 16, p. 1347 à 1351
- [65] P. PEGUIN, J. PEREZ et P. GOBIN (1965)
J. Sci. Instrum., vol. 42, p. 814 et 815
- [66] P. PEGUIN (1966)
Thèse de Doctorat - Université de Lyon, N° 412
- [67] J. VÖLKL, G. SCHAUMANN et G. ALEFELD (1970)
J. Phys. Chem. Solids, vol. 31, p. 1805 à 1809
- [68] D. ZAMIR, R. M. COTTS (1964)
Phys. Rev., 143 A, p. 666
- [69] G. CANNELLI et L. VERDINI (1966)
Ric. Sci., 36, p. 246 et p. 98
- [70] Y. ADDA et J. PHILIBERT (1966)
La diffusion dans les solides - Presses Universitaires de France,
Paris, tome 2, p. 1129 à 1203
- [71] G. ALEFELD (1970)
Vacancies and interstitials in metals - North Holland publishing
Company - Amsterdam
- [72] R. R. ARONS (1969)
Thèse - Amsterdam
- [73] J. P. FIDELLE, L. R. ALLEMAND, M. RAPIN, B. HOCHEID (1967)
Perméabilité des métaux à l'hydrogène sous haute pression -
Colloque de Valduc - Centre d'Etudes de Bruyères le Châtel - France
- [74] J. PLUSQUELLEC, H. VEYSSEYRE, P. AZOU, P. BASTIEN (1963)
C. R. Acad. Sc. 256, p. 4213 à 4216
- [75] J. L. TRUFFIER, C. BUCHALET (1971)
Rapport C. E. A. Centre d'Etudes de Bruyères le Châtel - France
- [76] M. SMIALOWSKI (1962)
Hydrogen in Steel - Pergamon Press
- [77] M. SMIALOWSKI (1967)
Protection of metals, 3 (3), p. 221-239

- [78] R.E. NORBERG (1952)
Phys. Rev., 86, p. 745
- [79] C. TORREY (1958)
Nuovo Cimento, Suppl. 9, p. 95
- [80] B. BURGER, N.J. POULIS, W.A. HASS (1961)
Physica, 27, p. 514
- [81] K. SKÖLD et G. NELIN (1967)
J. Phys. Chem. Solids, 28, p. 2369 à 2380
- [82] P. SCHILLER et A. SCHNEIDERS (1968)
Jülich Conference 2 (Vol. II), p. 881
- [83] G. SCHAUMANN, J. VÖLKL, et G. ALEFELD (1968)
Phys. Rev. Letters, 21, p. 891
- [84] R.R. ARONS et al. (1967)
Acta Met., 15, p. 144-147
- [85] R.R. ARONS (1968)
Jülich Conference 2 (Vol. II), p. 901
- [86] C.A. WERT (1970)
J. Phys. Chem. Solids, Pergamon Press, vol. 31, p. 1793-1798
- [87] M.S. AHMAD et Z.C. SZKOPIAK (1970)
J. Phys. Chem. Solids, Pergamon Press, vol. 31, p. 1799 à 1804
- [88] C.A. WERT (1970)
J. Phys. Chem. Solids - Pergamon Press, vol. 31, p. 1771-1783
- [89] R. CANTELLI, F.M. MAZZOLAI et M. NUOVO (1970)
J. Phys. Chem. Solids, 31, 1811-1817
- [90] G. BORELIUS et J. LINDBLOM (1927)
Ann. de Phys., 82-201
- [91] C.B. HENDRICKS et R.R. RALSTON (1929)
J. Amer. Chem. Soc., 51, 3278
- [92] W.R. HAM (1933)
J. Chem. Phys., 1-476
- [93] G. EURINGER (1935)
Z. Phys., 96, 37
- [94] C.J. SMITHELLS et C.E. RANSLEY (1936)
Proc. Roy. Soc. A 157, 292

- [95] K.H. LIESER et H. WITTE (1954)
Z. Phys. Chem. 202, 321
- [96] M.L. HILL et E.W. JOHNSON (1955)
Acta Met, 3, 566-571
- [97] C.E. RANSLEY, D.E.J. TALBOT (1955)
Z. Metallkunde, 46-328
- [98] A.G. EDWARDS (1957)
British Journal of Applied Physics, 8, 406-409
- [99] H.H. GRIMES (1959)
Acta Met. 7, 783
- [100] T. BONISZEWSKI et G. SMITH (1963)
Acta Met. 11, 165-178
- [101] K. M. OLSEN et C.F. LARKIN (1963)
Journal of the electrochemical Society, Janvier, p. 86-90
- [102] L.N. RYABCHIKOV (1964)
Ukr. Fiz. Zh. 9-303
- [103] B. WILCOX et G. SMITH (1965)
Acta Met. 13, p. 331-343
- [104] Y.P. NECHAY et K.V. POPOV (1965)
Physics of Metal and metallography 19 (4), p. 117-121
- [105] S. SCHERRER, G. LOZES, B. DEVIOT (1967)
C.R. Acad. Sc. Paris (264), 1499-1502
- [106] M.A. FULLENWIDER (1969)
Thèse - Université de Pennsylvanie - Chimie Physique
- [107] R.M. BARRER (1951)
Diffusion in and through solids, p. 28-37
- [108] Y. ADDA et J. PHILIBERT (1966)
La diffusion dans les solides - Presses Universitaires de France,
Paris, p. 197 à 200
- [109] Y. EBISUZAKI, W.J. KASS, M.O'KEEFFE (1967)
The Journal of Chemical Physics, vol. 46, n° 4, 1373 à 1378
- [110] Y. QUERE (1967)
Défauts ponctuels dans les métaux - Masson - Paris, p. 168
- [111] R.A. ORIANI (1970)
Acta Metallurgica, 18, 147-157

- [112] J. FRIDEL (1964)
Dislocations - Pergamon Press - Paris, p. 353
- [113] L.S. DARKEN et R.P. SMITH (1949)
Corrosion 5-1
- [114] CARL-WAGNER (1952)
Trans. AIME (J. Metals) 91
- [115] A. PORTEVIN et F. LE CHATELIER (1923)
Compt. Rend. Acad. Sc. 176, 507
- [116] F. LECHATELIER (1909)
Revue de Métallurgie 6-915
- [117] F. FETTWEISS (1919)
Stahl und Eisen 39, 1, 34
- [118] J. CAISSO (1960)
Contribution à l'étude du phénomène Portevin-Le Chatelier, N° 357
Service de documentation et de l'information technique de
l'Aéronautique (Paris)
- [119] J. CAISSO (1959)
Revue Metall. 56-237
- [120] J. CAISSO et J. GUILLOT (1962)
Revue Metall., 59-395
- [121] J. GUILLOT-MICARD et J. CAISSO (1961)
Revue Metall. 58, 7, 510-516
- [122] T.H. BLEWITT, R.R. COLTMAN et J.K. REDMAN (1957)
J. Appl. Phys. 28, 651
- [123] Z.S. BASINSKI (1957)
Proc. Roy. Soc., A 240, 229
- [124] N.P. ALLEN, B.E. HOPKINS, J.E. Mc LENNAN (1956)
Proc. Roy. Soc. , A 234, 221
- [125] J.B. LEAN (1960)
J. Phys. 13-359
- [126] J. CAISSO (1960)
"Contribution à l'étude du phénomène de "Portevin-Le Chatelier"
Service de documentation et d'information technique de l'Aéronau-
tique - 2 Avenue de la Porte d'Ivry, PARIS 15° - N° 357
- [127] K. MATSUURA, T. NISHIYAMA, S. KODA (1969)
Trans. Jap. Inst. Metals, 10, 429-436

- [128] K. MUKHERJEE, C. D'ANTONIO, R. MACIAG, G. FISCHER (1968)
Journal Appl. Phys., 39, 19, 5434-5440
- [129] B. J. BRINDLEY et P. J. WORTHINGTON (1969)
Acta Met. 17, 1357 à 1361
- [130] M.D. MERZ et O.D. SHERBY (1970)
Journal of Appl. Physics, 41, 2, 827-828
- [131] M.D. MERZ (1967)
Thèse - Université de Stanford - Californie, T 31
- [132] P.G. Mc CORMICK (1970)
Scripta Met. 4, 221-224
- [133] K. MUKHERJEE, C. D'ANTONIO, R.J. MACIAG (1970)
Scripta Met., 4, 209-212
- [134] A. WIJLER et A. VAN DEN BEUKEL (1970)
Scripta Met. 4, 705-708
- [135] R.K. HAM et D. JAFFREY (1967)
Phil. Mag., 15, 247-256
- [136] A.H. COTTRELL (1953)
Phil. Mag. 44, 355, p. 829-832
- [137] M. WEISZ, J. MALLEN, Y. ADDA (1962)
6ème Colloque de Métallurgie
- [138] J. FRIEDEL (1964)
Dislocations - Pergamon Press 405, 412 et 390
- [139] G. MAEDER, G. CIZERON, P. LACOMBE (1970)
C. R. Acad. Sc. Paris, 270, Série C, p. 1845-1848
- [140] I. TAMURA, M. TOKIZANE, Y. ASHIDA (1970)
Transactions ISIJ, 10, 188-196
- [141] L.J. CUDDY et W.C. LESLIE (1970)
Trans. A.S.M., 253-257, V.I (2ème Conf. on the strength of metals and alloys, Pacific Grove - Asilomar - Californie)
- [142] A.S. KEH, Y. NAKADA, W.C. LESLIE (1968)
Dislocations dynamics, Mc Graw Hill, p. 381-408
- [143] Y. NAKADA et A.S. KEH (1970)
Acta Met. 18, 437-443
- [144] J.S. BLAKEMORE (1970)
Metallurgical transactions 1, 145-149

- [145] J.S. BLAKEMORE et E.O. HALL (1970)
Journal of nuclear materials 34, 114-115
- [146] R.M. LATANISION (1970)
2ème Conf. on the strength of metals and alloys, Asilomar -
Californie, 446-450 (ASM)
- [147] A.H. COTTRELL (1953)
Dislocations and plastic flow in crystals, Oxford - Clarendon Press
- [148] F.R.N. NABARRO (1948)
"Report on strength of solids" p. 38, Londres, Physical Soc.
- [149] J. SIMON, J. CAISSO, J. GUILLOT, P. VIOLAN (1964)
Mem. Scientifiques Rev. Metallurg. 61, 12, p. 841-848
- [150] B.A. WILCOX et G.C. SMITH (1964)
Acta Met. 12, 371-376
- [151] J.P. HIRTH, J. LOTHE (1968)
Theory of dislocations, Mc Graw Hill, p. 621-623
- [152] A.S. KEH, W.C. LESLIE (1963)
Met. Sci. Res. 1, 208
- [153] J.P. HIRTH (1968)
Dislocations Dynamics - Mc Graw Hill, p. 407-408
- [154] B.M. LEMPRIERE (1962)
Int. J. Mech. Sci. 4-171
- [155] A.W. SLEESWYK (1958)
Acta Met. 6-598
- [156] W.G. JOHNSTON et J.J. GILMAN (1959)
J. Appl. Phys. 30, 129
- [157] G.T. HAHN (1962)
Acta Met. 10, 727
- [158] A.H. COTTRELL (1953)
Phil. Mag. 44, 829
- [159] M.J. MANJOINE (1944)
J. Appl. Mech. 11, A 211
- [160] J.C.M. LI (1968)
Dislocations dynamics, Mc Graw Hill, p. 87-116
- [161] A.H. COTTRELL (1953)
Dislocations and plastic flow in crystals - Oxford University Press
p. 136

- [162] R.M. LATANISION, et R.W. STAEBLE (1968)
Scripta Met. 2, p. 667-672
- [163] A.H. WINDLE et G.C. SMITH (1968)
Metal Science Journal, vol. 2, p. 187-191
- [164] J. FRIEDEL
Dislocations, Pergamon Press, Paris, p. 353-354
- [165] Y.P. NECHAY et K.V. POPOV (1965)
Physics of Metal and Metallography, vol. 19, N° 4, p. 117 à 121
- [166] R. BULLOUGH (1968)
"Proceedings of a Symposium held at HARWELL" - Rapport AERE,
R 5944, vol. 1, p. 22 à 85
- [167] R. BULLOUGH et R.C. NEWMANN (1970)
Repts on Progress in Physics, 33, 101 ; (1969) Rapport AERE
R 6215 ; (1963) Progress in Semi-Conductors 7-101 ; (1961) Phil.
Mag. 6-403 ; (1962) Proc. Roy. Soc. , A 266-209
- [168] G. SCHOECK (1963)
Acta Met. vol. 11, 617-622
- [169] W. KÖSTER, L. BANGERT, R. HAHN (1954)
Arch. Eisenhütt Wes 25-569
- [170] G. SCHOECK (1963)
Journal of the Physical Society of Japan, 18, 1, 149-154
- [171] F.G. WILSON, W.S. OWEN (1965)
J. Iron Steel Inst. 203, 590
- [172] A.E. LORD, D.N. BESHES (1966)
Acta Met. 14, 1659-1672
- [173] D.P. PETARRA, D.N. BESHES (1967)
Acta Met. 15, 791-800
- [174] W.R. THOMAS et G.M. LEAK (1955)
Proc. Phys. Soc. Lond. , B 68, 1001
- [175] J. MANJOINE (1944)
Trans. ASME 66, 241 A
- [176] S. KIONSHITA, J. WRAY et G.T. HORNE (1965)
Trans. AIME 233, 1902
- [177] H. INO, T. SUGENO (1967)
Acta Met. 15, 1197-1205

- [178] P. COMBETTE, J. GRILHE (1970)
2ème Conférence Internationale sur "The strength of metals and alloys", Pacific Grove - Californie - Asilomar, p. 346 à 350, V.I
- [179] C.J. SMITHELLS (1967)
Metals Reference Book, Vol. II, 4ème édition, p. 649 - Plenum Press
- [180] L. ZWELL, E.J. FASISKA, Y. NAKADA, A.S. KEH (1968)
Transactions of the metallurgical society of AIME, 242, 765-766
- [181] J.P. HIRTH et J. LOTHE (1967)
Theory of dislocations - Mc Graw Hill, p. 613 à 621
- [182] Y. NAKADA (1970)
Communication Personnelle
- [183] I.I. KOVENSKIY (1963)
Fiz. Metal Metalloved, 16, 4, 613
- [184] P.L. GRUZIN, Yu. A. POLIKARPOV, G.B. FEDOROV, M.A. SHUMILOV (1957)
Fiz. Metal Metalloved 4, 1, 94
- [185] H.C. RODGERS (1954)
Acta Met. 2, 167
- [186] H.C. RODGERS (1956)
Acta Met. 4, 114-117
- [187] H.C. RODGERS (1957)
Acta Met. 5, 112-113
- [188] A.M. ADAIR et R.E. HOOK (1962)
Acta Met. 10, 741-745
- [189] H.K. BIRNBAUM (1961)
Acta Met. 9, 320-326
- [190] H.K. BIRNBAUM, F.R. TULER (1961)
J. Appl. Phys. 32, 1402
- [191] P. GOBIN, J. GUIMBARD, P. DESCOUTS (1966)
Brit. J. Appl. Phys. 17, 1433-1440
- [192] Z.C. SZKOPIAK et A.P. MIODOWNIK (1965)
Journal of Nuclear materials, 17, 20-29
- [193] A. PETILLOT (1967)
Thèse, Faculté des Sciences de l'Université de Lyon

- [194] MAKIN (1958)
Phil. Mag., 3, 287
- [195] WESTWOOD-BROOM (1957)
Acta Met, 5, 249
- [196] BIRNBAUM (1963)
J. Appl. Phys. 34, 2175
- [197] BOLLING (1959)
Phil. Mag 4, 537
- [198] AARON - BIRNBAUM (1965)
Acta Met. 13-205
- [199] HAASEN-KELLY (1957)
Acta Met, 5-192
- [200] M. M. HUTCHINSON et N. LOUAT (1958)
Acta Met. 6-8
- [201] B. JAOUL (1965)
Etude de la plasticité et application aux métaux, Dunod, p. 402-434
- [202] S. HARPER (1951)
Phys. Rev. 83, 709
- [203] R. BULLOUGH, R.C. NEWMAN (1969)
Rapport AERE R 6215 ; (1970) Rept. on Progress in Physics 33, 101
- [204] WINTENBERGER (1958)
Thèse, Université de Paris
- [205] E. OSTERTAG et Y. QUERE (1967)
Phys. Lett. 24 A, 213
- [206] E. OSTERTAG et Y. QUERE (1969)
Phil. Mag. 19-431
- [207] R.W. BALLUFFI et D.N. SIEDMAN (1968)
Phil. Mag. 17, 843
- [208] C.A. WERT (1950)
Phys. Rev. 79, 4, 601-605
- [209] A.W. SLEESWYK (1960)
Acta Met. 8, 130
- [210] Y. NAKADA et A.S. KEH (1967)
Acta Met. 15, 879-883
- [211] F.G. WILSON, W.S. OWEN (1965)
J. Iron Steel Inst. 203, 590

- [212] R. GIBALA (1967)
Trans. Met. Society of AIME, 239, 1574-1585
- [213] R. GIBALA (1970)
Scripta Metallurgica, 4, 77-80
- [214] W.R. HELLER (1961)
Acta Met. 9, 600-613
- [215] J.A. PETERSON, R. GIBALA, A.R. TROIANO (1969)
J. Iron Steel Institute, 86-91
- [216] G. SCHAUMANN, J. VÖLKL et G. ALEFELD (1970)
Phys. Stat. Solidi, 42, 401-413
- [217] R. GIBALA (1967)
Acta Met. 15, 2, 428-430
- [218] M.E. HERMANT (1966)
Thèse, Amsterdam
- [219] J.A. PETERSON, R. GIBALA, A.R. TROIANO
Journal of Applied Physics, 38, 4, 1992-1993
- [220] P. COMBETTE, J. PEREZ, P. GOBIN (1968)
Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D), Ser. 2, Vol. 1, 1075-1078
- [221] B. DUBOIS (1966)
Mem. Scientifiques Rev. Metallurg. 63, 4, 309-318
- [222] A. VAN-NESTE (1963)
Thèse Université de Laval - Québec
- [223] A. VAN-NESTE (1965)
C.R. Acad. Sci. 260, p. 5019
- [224] J.T.A. ROBERTS (1969)
The Institute of Metals , 97, 254-255
- [225] B.F. ROTHENSTEIN, C. ANGHEL, H. LUPULESCU (1966)
Phys. Stat. Sol. 18, K 13-16
- [226] B.F. ROTHENSTEIN, A. PILICEC, I. ARTZNER (1968)
Phys. Stat. Sol. 27, K 5-6
- [227] B.F. ROTHENSTEIN, O.F.G. ACZEL (1969)
Phys. Stat. Sol. 33, K 125-128
- [228] P. PERETTO (1967)
Thèse de Doctorat ès Sciences - Université de Grenoble , 1411

- [229] R. GIBALA (1968)
Scripta Metallurgica, 2, 13-16
- [230] B.S. BERRY et A.S. NOWICK (1966)
Physical Acoustics, vol. III, Academic Press, New York, p. 1-41
- [231] M. KOIWA et R.R. HASIGUTI (1965)
Acta Met. 13, 1219-1236
- [232] A. SEEGER, P. SCHILLER, H. KRONMÜLLER (1960)
Phil. Mag. 8, 5, 853
- [233] F.J. WAGNER, P. SCHILLER, A. SEEGER (1964)
Physica Status Solidi, 6, 1, K 39-42
- [234] A. SEEGER, F.J. WAGNER (1965)
Phys. Stat. Solidi, 9-583
- [235] T.J. TURNER, R. DE BATIST (1964)
Phys. Stat. Sol. 6, 253
- [236] B.S. BERRY (1962)
Acta Met. 10, 271-280
- [237] B.S. BERRY et A.S. NOWICK (1966)
Physical acoustics - Academic Press N.Y., III, A , 27-29
- [238] H. KRONMÜLLER (1969)
Vacancies and interstitials in metals - North Holland, Amsterdam
667-728
- [239] A. SOMMER et D. BESHES (1966)
J. of Applied Physics, 37, 13, 4603-4614
- [240] P.S. VENKATESAN et D.N. BESHES (1970)
J. of Applied Physics, 41, 1, 42-49
- [241] P. BOCH (1968)
Thèse Doctorat ès Sciences Physiques, 75 - Université de Poitiers
- [242] D. BESHES (1970)
Communication personnelle
- [243] R.R. MASIGUTI, N. IGATA et G. KAMOSHITA (1962)
Acta Met. 10, 4, 442-448
- [244] D.H. NIBLETT (1966)
Physical Acoustics, III, A, 77-120, Academic press, N.Y.

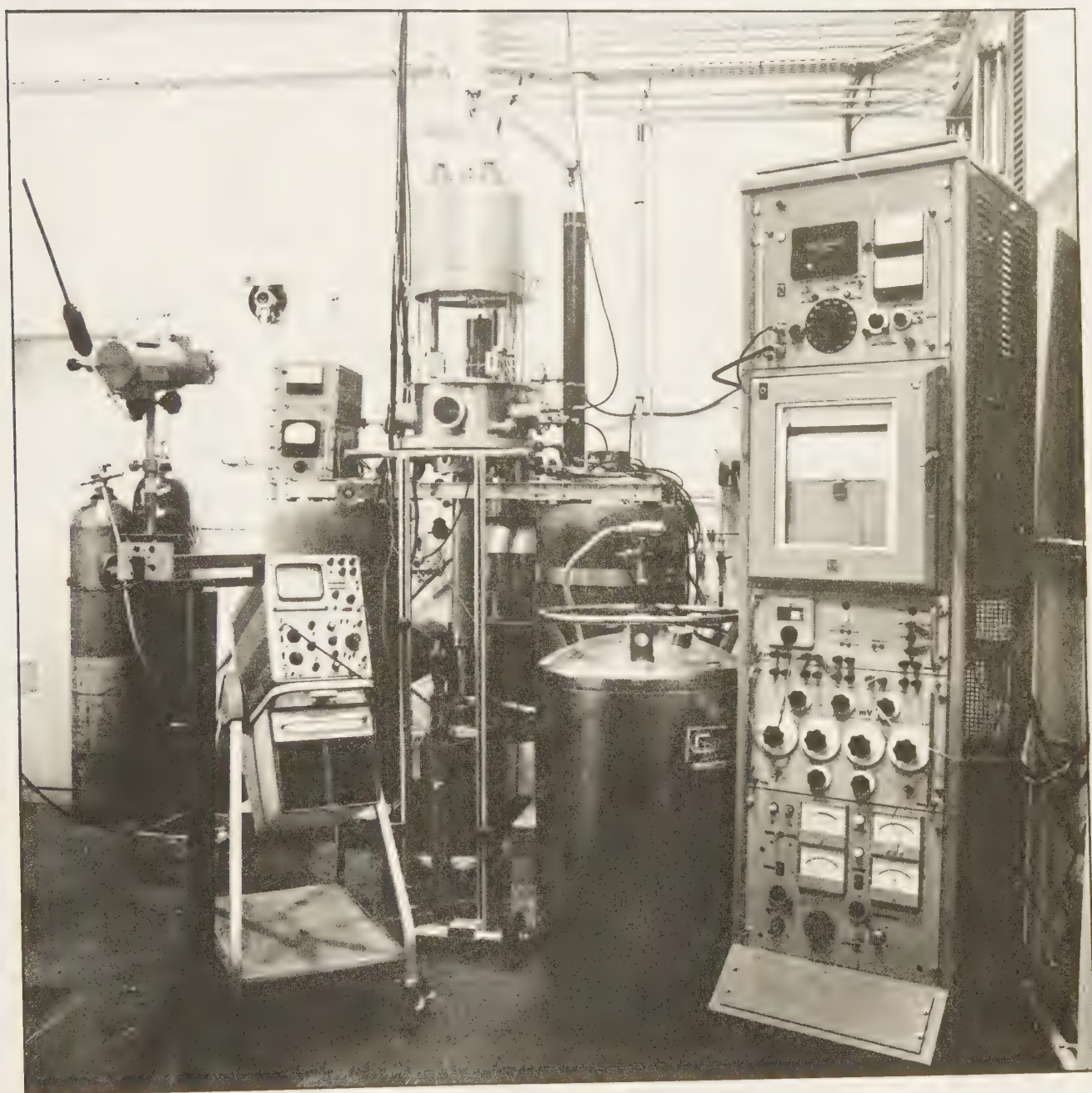
- [245] A. SEEGER, H. DONT, F. PFAFF (1957)
Discussions Faraday Soc. 23, 19
- [246] J. LOTHE, J.P. HIRTH (1959)
Phys. Rev. 115, 543
- [247] A.D. BRAILSFORD
(1960 - Bull. Am. Phys. Soc. 2, 5, 420
(1961 - Phys. Rev. 122, 778
- [248] J. PEREZ (1970)
Annexe à la thèse de Doctorat ès Sciences Physiques - Université
de Lyon
- [249] R.R. HASIGUTI (1965)
Phys. Stat. Sol. 9, 157-166
- [250] A. GRANATO et K. LÜCKE (1956)
J. of Applied Physics, 27, 7, 789-805
- [251] L.J. TEUTONICO, A.V. GRANATO, K. LÜCKE (1964)
J. of Applied Physics 35, 1, 220-234
- [252] K. LÜCKE, A.V. GRANATO, L.J. TEUTONICO (1968)
J. of Applied Physics, 39, 11, 5181-5191
- [253] L.J. TEUTONICO, K. LÜCKE et F.W. HEUSER, A.V. GRANATO
(1969)
J. of Acoust. Soc. Amer. 45, 6, 1402-1416
- [254] H. INAGAKI, F. HULTGREN, K. LÜCKE (1970)
Acta Met. 18, 713-721
- [255] J. FRIEDEL (1963)
N.P.L. Conference on the strength of alloys
- [256] R.W. POWERS et M.V. DOYLE (1956)
Acta Met. 4-233 ; (1959) - J. Appl. Phys. 30-514 ; (1959). Trans.
AIME 215-655
- [257] D. KEEFER et C. WERT (1963)
Acta Met. 11, 489
- [258] T.S. KÊ et C.M. WANG (1955)
Sci. Sinica (Peking) 4-501 et 5-519
- [259] C.T. TSIEN (1961)
Sci. Sinica (Peking) 10-930
- [260] M.S. AHMAD et Z.C. SZKOPIAK (1970)
J. Phys. Chem. Solids 31, 1799-1804

- [261] B.S. BERRY et A.S. NOWICK (1966)
Physical Acoustics - Warren Mason N.Y. p. 36
- [262] I.I. KOVENSKIY (1963)
Fiz. Metal. Metalloved 16, 4, 613
- [263] J.B. HUDSON et R.E. HOFFMAN (1961)
Trans. Met. Soc. of AIME, 221, 761-768
- [264] H. GLEITER (1968)
Acta Met. 16, 455-464
- [265] J.S. KOEHLER (1969)
Phys. Rev. 181, 3, 1015 à 1019
- [266] A. YTTERHUS et R.W. BALLUFFI (1965)
Phil. Mag. 11, 709
- [267] G.D. MAGNUSON, W. PALMER, J.S. KOEHLER (1958)
Phys. Rev. 109, 1990
- [268] M. MESHII et J.W. KAUFFMAN (1960)
Acta Met. 8, 815
- [269] H.K. BIRNBAUM, B.L. EYRE, W. DROTNING (1970)
Rapport AERE R. 6578
- [270] G. ALEFELD (1969)
Phys. Stat. Sol. 32-67
- [271] D. LEPSKI (1969)
Phys. Stat. Sol. 35, 697
- [272] R.E. NORBERG (1952)
Phys. Rev. 86, 745
- [273] J.B. BURGER, N.J. POULIS, W.A. HASS (1961)
Physica 27, 514
- [274] G.H. VINEYARD (1957)
J. Phys. Chem. Solids 3, 121
- [275] Y. ADDA et J. PHILLIBERT (1966)
La diffusion dans les solides, p. 462, P.U.F.
- [276] A.D. LE CLAIRE (1966)
Phil. Mag. 14, 1271-1284
- [277] Y. EBISUZAKI, W.J. KASS, M.O'KEEFFE (1967)
Phil. Mag. 15, 1071

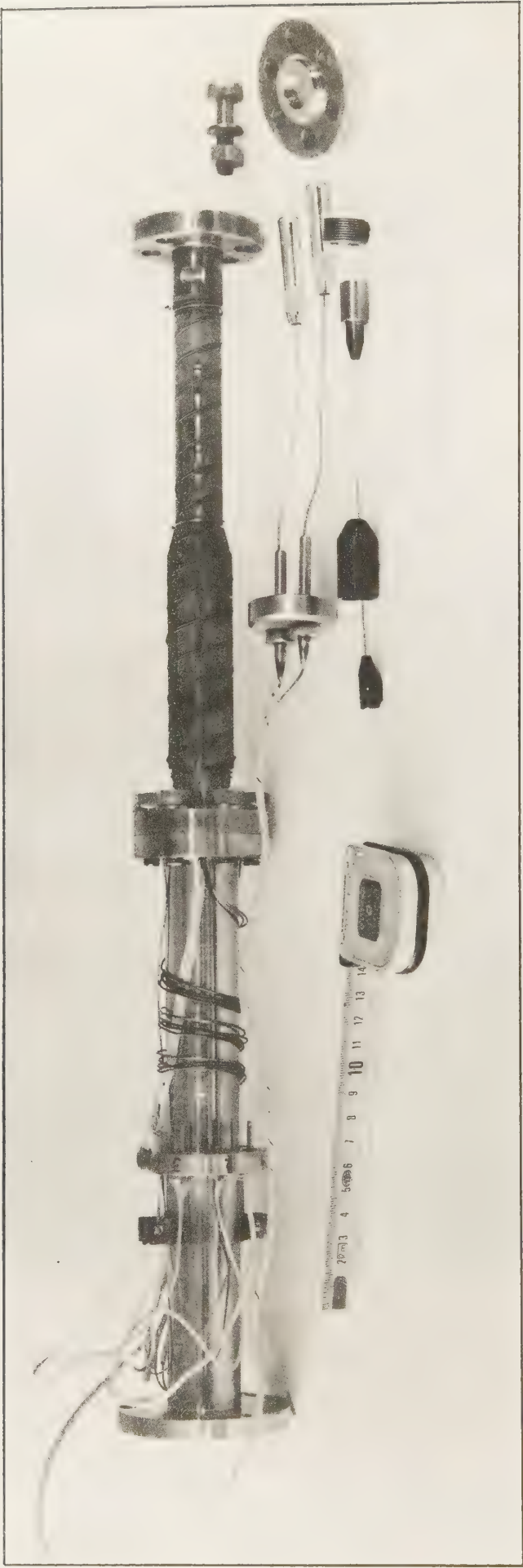
- [278] M. SAKAMOTO (1964)
J. Phys. Soc. Japan, 19, 1862
- [279] G. ALEFELD (1964)
Phys. Rev. Letters, 12, 372-375
- [280] G. VERDAN, R. RUBIN et W. KLEY (1968)
IAEA - Inelastic Scattering of neutrons, Kopenhagen
- [281] D. LEPSKI (1969)
Phys. Stat. Sol. 35, 697
- [282] G. BLAESSER et J. PERETTI (1968)
Jülich Conference 2 (Vol. II), p. 886
- [283] W. KLEY, J. PERETTI, R. RUBIN et G. VERDAN (1967)
J. Physique, 28, C1, 26-33
- [284] J. BERGSMA et J.A. GOEDKOOP (1960)
Physica 26, 744
- [285] C.P. FLYNN (1968)
Phys. Rev. 171, 3, 682-698
- [286] C.P. FLYNN, et A.M. STONEHAM (1970)
Phys. Rev. B. 1, 10, 3966-3978
- [287] J.J. RUSH et H.E. FLOTOW (1968)
J. of Chem. Phys. 48, 8, 3795-3804
- [288] J.E. WORSHAM, M.K. WILKINSON et C.G. SHULL (1957)
Phys. Chem. Solid 3, 303
- [289] D.N. BESHES (1965)
J. Appl. Phys. 36, 290
- [290] K. SKÖLD et G. NELIN (1966)
Solid State Commun. 4, 303
- [291] J. LETEUTRE (1966)
J. Physique 27, C3 (Colloque C3 Suppl.) 109 à 113
- [292] E.J. SUONINEN (1967)
J. of materials Science, 2, 40 à 45
- [293] R.A. ORIANI (1967)
Phase stability in metals and alloys - Mc Graw Hill, New York
- [294] F. HEINIGER, E. BUCHER, J. MULLER (1966)
Phys. Kondens Materie, 5, p. 243-284

- [295] Y. ADDA et J. PHILIBERT (1966)
La diffusion dans les solides - Presses Universitaires de France,
Paris, Tome I, 221 et 222
- [296] K. M. OLSEN et C. F. LARKIN (1963)
Journal of the electrochemical Society, 110, 1, p. 86-88
- [297] F. S. HAM (1959)
J. Appl. Phys. 30, 915
- [298] L. V. MEISEL (1967)
J. Appl. Phys., 38, 4780

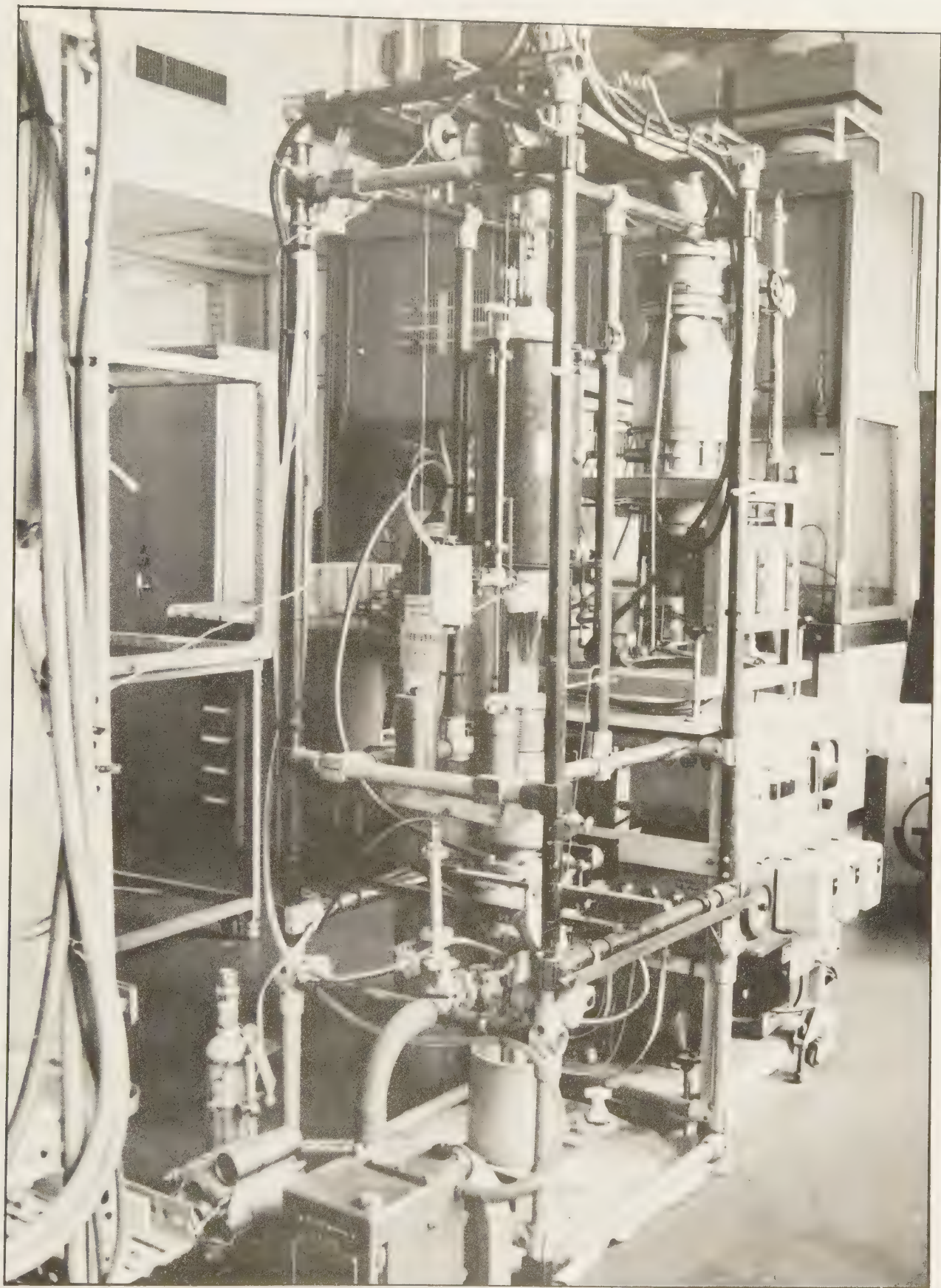
Manuscrit reçu le 22 septembre 1971



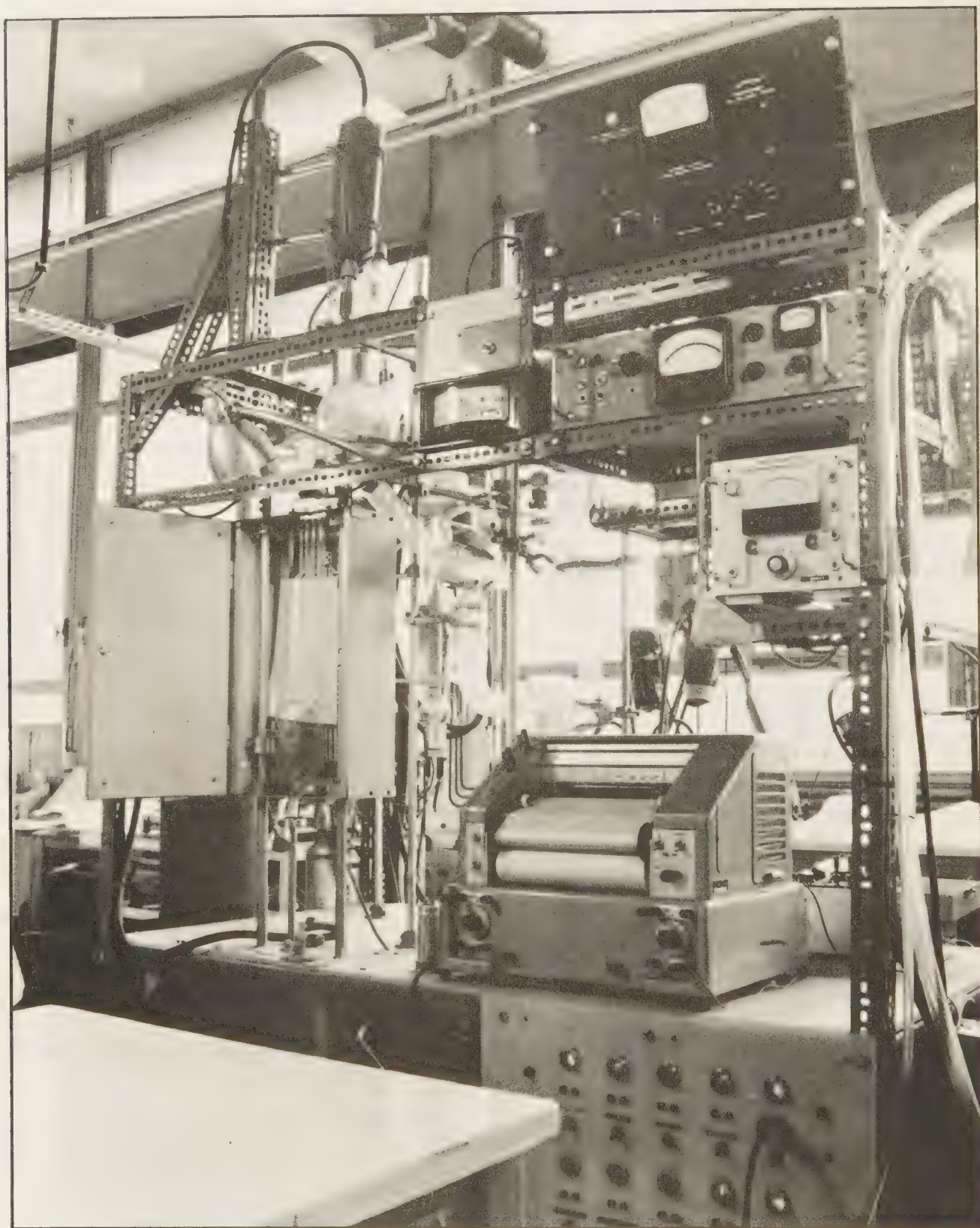
INSTALLATION DE MESURE DU FROTTEMENT INTERIEUR (vue d'ensemble)



VUE DE DETAILS DU FOUR (frottement intérieur)

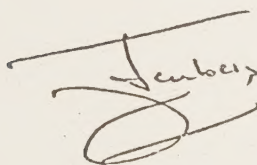


APPAREIL DE TREMPE ET DE CHARGEMENT EN HYDROGENE



APPAREIL DE DOSAGE DE L'HYDROGENE

Vu et approuvé
Orsay, le 22 avril 1971
Le Vice-Président du Centre d'Orsay

A handwritten signature in dark ink, appearing to read "Jeanbeiz". The signature is stylized, with a long horizontal line above the name and a large, circular flourish below it.

